Coperta de *Roman Vasile*

SPECTROSCOPIA ATOMICĂ ŞI MOLECULARĂ

de **M. A. ELIAŞEVICI**

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
Bucureşti, 1966

[redacted]

Apărută în limba rusă sub titlul
„Атомная и молекулярная спектроскопия" ediţia I, în
Государственное издательство физико-математической литературы,
Москва, 1962

PREFAŢĂ

Cartea de faţă conţine o expunere consecventă a sistematicii spectrelor atomice şi moleculare. La baza cărţii stau prelegerile ţinute la Institutul optic de Stat „S. I. Vavilov" în 1956 pentru cercetători şi aspiranţi, excepţional stenografiate de către O. V. Sokolova, căreia îi exprim pe această cale profunda mea recunoştinţă. În carte s-a utilizat de asemenea experienţa ţinerii cursurilor de spectroscopie la institutele de învăţămînt superior din Leningrad şi la Universitatea de stat bielorusă „V. I. Lenin".

Cartea este formată din trei părţi. Prima parte este consacrată problemelor generale de spectroscopie, a căror înţelegere clară este extrem de importantă. În partea a doua se analizează problemele de spectroscopie atomică, în partea a treia cele de spectroscopie moleculară. În afara rezultatelor obţinute cu ocazia studierii spectrelor din domeniul optic, s-a acordat atenţie rezultatelor cercetărilor radiospectroscopice asupra atomilor şi moleculelor. Se analizează o serie de chestiuni conexe, în particular problemele de legătură chimică în molecule biatomice şi poliatomice, destul de importante pentru tratarea spectrelor electronice ale moleculelor.

Lucrarea se adresează unor cercuri largi de spectroscopişti şi specialişti din domenii înrudite, atît cercetători şi ingineri, cît şi studenţi din ultimii ani. Pasajele mai dificile, în particular materialul care necesită cunoştinţe de mecanică cuantică, este tipărit cu petit şi poate fi omis de un cititor care nu are o pregătire corespunzătoare şi este familiarizat doar cu principiile generale ale teoriei cuantice. Luată în ansamblu, cartea ar corespunde aproximativ unui examen de minim de candidat în specialitatea spectroscopie.

Bibliografia de la sfîrşitul cărţii nu este exhaustivă. Ea cuprinde principalele monografii, manuale şi articole de ansamblu de spectroscopie şi probleme conexe, cum şi o serie de cercetări originale.

În încheiere exprim sincerele mele mulţumiri lui E. V. Şpolski, V. K. Prokofiev şi B. S. Neporent, care au citit lucrarea, pentru preţioase observaţii, lui E. E. Jabotinski şi L. F. Veres pentru redactarea îngrijită a cărţii şi a tuturor celor care m-au ajutat la pregătirea şi la definitivarea manuscrisului.

M. ELIAŞEVICI

Minsk, mai 1961

ADNOTARE

Cartea conține o expunere consecventă a sistematicii spectrelor atomice și moleculare. În prima parte se trec în revistă problemele generale de spectroscopie, în partea a doua chestiunile de spectroscopie atomică, iar în partea a treia problemele de spectroscopie moleculară.

Lucrarea se adresează spectroscopiștilor și specialiștilor din domenii conexe : cercetători, ingineri, studenți din ultimii ani. Materialul mai greu accesibil a fost cules cu petit. Cartea cuprinde și o bibliografie cu literatura de bază consultată.

TABLA DE MATERII

PARTEA I

PROBLEME GENERALE DE SPECTROSCOPIE

PARTEA A II-A

SPECTROSCOPIA ATOMICĂ

PARTEA A III-A

SPECTROSCOPIA MOLECULARĂ

1

Principiile de bază ale spectroscopiei şi diviziunile ei

§ 1.1. LEGILE CUANTICE FUNDAMENTALE

Toate concepţiile actuale cu privire la spectrele radiaţiei electromagnetice se bazează pe teoria cuantică şi de aceea este firesc să începem expunerea spectroscopiei atomice şi moleculare cu legile cuantice fundamentale.

Concepţiile cuantice au fost introduse pentru prima oară în spectroscopie de către Niels Bohr, care a explicat în 1913 spectrul celui mai simplu atom, atomul de hidrogen [175]*. Cele două postulate formulate de Bohr privind existenţa stărilor staţionare şi a tranziţiilor cuantice însoţite de radiaţie au căpătat ulterior o confirmare experimentală multilaterală, bazată pe un uriaş material experimental din domeniul fizicii atomice, şi şi-au găsit o profundă fundamentare teoretică în mecanica cuantică şi în electrodinamica cuantică. S-a constatat că aceste postulate sînt valabile nu numai pentru cele mai simple, dar şi pentru cele mai complicate edificii atomice, pentru molecule şi cristale, pe de o parte, şi pentru nuclee atomice, pe de altă parte. Pentru generalitate vom vorbi despre *sisteme atomice*, înţelegînd prin acestea orice sisteme microscopice: nuclee atomice, atomi, molecule, cum şi sisteme macroscopice condensate, constituite din atomi şi molecule în puternică interacţiune: corpuri solide şi lichide.

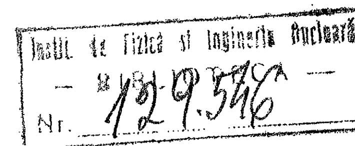
Actualmente sîntem îndreptăţiţi să considerăm cele două postulate ale lui Bohr drept nişte legi cuantice fundamentale care guvernează orice sisteme atomice.

În conformitate cu prima lege cuantică, un sistem atomic este stabil doar în anumite stări *staţionare*, corespunzătoare unei succesiuni discrete (discontinue) sau continue de valori ale energiei E a sistemului. Orice variaţie a acestei energii este legată de o *tranziţie* în salt a sistemului dintr-o stare staţionară în alta.

O caracteristică a teoriei cuantice care o deosebeşte în mod esenţial de cea clasică constă în posibilitatea existenţei unei succesiuni discrete a valorilor energiei stărilor staţionare

$$E_1, E_2, E_3, \ldots (E_1 < E_2 < E_3 < \ldots). \qquad (1.1)$$

* Cititorul poate găsi o expunere istorică sumară a dezvoltării spectroscopiei în ultimul paragraf al acestui capitol (vezi p. 41).



Pentru un sistem concret, succesiunea valorilor E poate rămîne în întregime discretă, fie în întregime continuă, fie parțial discretă și parțial continuă (în diverse intervale de variație a energiei).

De exemplu, pentru un oscilator armonic se obține o succesiune discretă, pentru mișcarea unei particule libere o succesiune continuă, pentru atomul de hidrogen o succesiune discretă pentru energii mai mici decît energia de ionizare și o succesiune continuă pentru energii mai mari decît energia de ionizare (vezi mai jos, p. 22).

Deseori se folosesc termenii *spectru* discret și spectru continuu al valorilor energiei. În cele ce urmează vom folosi termenul „spectru" în primul rînd pentru spectrele de radiație electromagnetică: spectre de emisie, de absorbție și de împrăștiere. La nevoie, pentru totalitatea valorilor energiei vom utiliza termenul de „spectru energetic" și vom vorbi despre un spectru energetic discret sau continuu.

În conformitate cu legea conservării energiei, tranzițiile sistemului atomic dintr-o stare staționară în alta sînt legate de primirea sau cedarea de energie de către sistem. Aceste tranziții pot fi fie *tranziții radiative* (tranziții optice), cînd sistemul atomic emite sau absoarbe radiație electromagnetică, fie *tranziții neradiative* (neoptice), cînd are loc un schimb direct de energie între sistemul atomic considerat și sistemele înconjurătoare cu care acesta interacționează. Din categoria tranzițiilor de ultimul tip fac parte, în particular, excitarea atomilor și moleculelor prin ciocniri electronice, transferul energiei de mișcare internă de la o moleculă la alta prin ciocniri între molecule. Pe noi ne vor interesa în primul rînd tranzițiile radiative; a doua lege cuantică se referă tocmai la tranziții de acest fel.

În conformitate cu această lege, radiația electromagnetică legată de trecerea sistemului atomic din starea staționară cu energia E_j în starea staționară cu energia E_l este monocromatică, iar frecvența ei ν se determină cu ajutorul relației

$$E_l - E_j = h\nu, \tag{1.2}$$

unde h este constanta lui Planck.

Într-o astfel de tranziție, radiația electromagnetică este absorbită (dacă $E_l > E_j$) sau este emisă (dacă $E_l < E_j$) în cantități determinate $h\nu$, numite *cuante de energie*, sau pur și simplu cuante *. Cuantele pot fi concepute ca un gen aparte de particule, particule de lumină, *fotoni*, dacă este vorba de lumină în înțelesul larg al cuvîntului, înțelegîndu-se prin lumină radiație electromagnetică de orice lungime de undă.

Legea (1.2) descrie tranzițiile cuantice radiative. De multe ori, această lege este denumită regula, sau condiția frecvențelor a lui Bohr (sau condiția frecvențelor radiației). Ea reprezintă legea de conservare a energiei pentru procese microscopice legate de radiație.

* În cazul absorbției, frecvența poate fi considerată în mod convențional pozitivă, iar în cazul emisiei, negativă: în conformitate cu (1.2) pentru $E_l > E_j$, $\nu > 0$, iar pentru $E_l < E_j$, $\nu < 0$.

Formulările de mai sus ale celor două legi cuantice fundamentale sînt apropiate de formulările celor două postulate fundamentale date de Bohr însuși (vezi [175] și mai ales [6]). În literatură se întîlnesc formulări destul de variate ale postulatelor fundamentale ale lui Bohr; de remarcat că de multe ori în rîndul lor se include în mod greșit regula de cuantificare a mișcării electronului pe orbite circulare în atomul de hidrogen, legată de forma concretă a teoriei lui Bohr (vezi mai jos, p. 44).

§ 1.2. NIVELELE DE ENERGIE ȘI TRANZIȚIILE DINTRE ELE

Făcînd o analogie între energiile stărilor staționare și energia potențială a unui corp ridicat la înălțimi diferite (pe nivele diferite) și ținînd seama de modul de reprezentare grafică, unanim acceptat bazat pe această analogie, în cele ce urmează vom vorbi despre *nivele de energie* și despre *tranziții între nivelele de energie*.

În figura 1.1 este reprezentată cea mai simplă diagramă a unor nivele de energie, care formează o succesiune discretă. Liniile orizontale sînt trasate la distanțe proporționale cu diferențele dintre valorile energiilor E_1, E_2, E_3, E_4, E_5, corespunzătoare stărilor staționare. În stînga este dată scara energiilor. Ca și în cazul energiei potențiale a unui corp ridicat la o înălțime oarecare, originea energiilor este arbitrară; drept zero poate fi luată energia E_1 a nivelului celui mai de jos sau o altă energie care caracterizează o anumită stare a sistemului: de exemplu, în cazul unui atom, energia corespunzătoare desprinderii electronului, adică ionizării atomului, iar în cazul unei molecule energia corespunzătoare ruperii moleculei în fragmente (disocierii moleculei). Tranzițiile între stările staționare — între nivelele de energie — sînt arătate prin linii verticale care unesc liniile orizontale corespunzătoare (nivelele care se combină). Tranzițiile pot fi neradiative și radiative. Pentru ultimele *, diferența energiilor nivelelor ce se combină în conformitate cu (1.2) este proporțională cu frecvența tranziției: frecvența cuantei emise sau absorbite; din această cauză, scara energiilor E este proporțională cu scara frecvențelor ν și cu scara numerelor de undă $\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ (unde c este viteza luminii, iar λ lungimea de undă). În cazul nivelelor de energie ale sistemelor atomice, putem utiliza oricare din aceste scări, cum și scara temperaturilor absolute T, proporțională acestora, în baza relației $h\nu = kT$, unde k este constanta lui Boltzmann, iar T este temperatura la care energia $h\nu$ a fotonului de o frecvență dată ν este egală cu mărimea kT, care este o măsură a energiei termice medii.

Scările $E = h\nu$, ν, $\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ și $T = \frac{h}{k}\nu$ sînt legate prin niște factori de transformare care sînt dați în tabela 1.1. E este dat atît în ergi și în electron-volți (eV) pe particulă, cît și în calorii pe moleculă-gram (mol). În

* În cele ce urmează, în întreaga lucrare vom vorbi pur și simplu despre tranziții, înțelegînd prin acestea tranziții radiative; în cazul discutării unor tranziții neradiative, caracterul acestora va fi specificat.

tabelă sînt date valorile exacte ale factorilor de transformare [124], de la care se poate trece cu ușurință la valorile lor aproximative (de exemplu $1\ \text{eV} \approx 8\,000\ \text{cm}^{-1} \approx 23\,000\ \text{cal/mol} \approx 12\,000°\text{K}$).

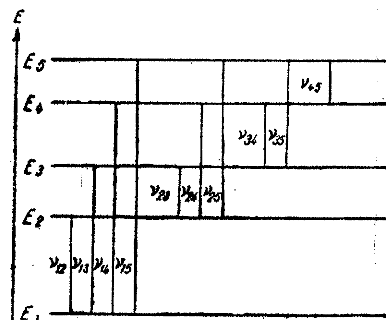


Fig. 1.1. — Diagrama nivelelor de energie.

În spectroscopie se utilizează foarte frecvent numerele de undă (cm^{-1}) și energiile în eV (în conformitate cu relația $h\nu = eV$, unde e este sarcina electronului, iar V diferența de potențial în volți); în cal/mol se exprimă adesea energiile de ionizare și mai ales energiile de disociere a moleculelor.

Tabela 1.1

Factori de transformare

Unități	cm^{-1}	s^{-1} (Hz)	erg	eV	°K	cal/mol
1 cm^{-1}	1	$2{,}99793 \cdot 10^{10}$	$1{,}98618 \cdot 10^{-16}$	$1{,}23977 \cdot 10^{-4}$	1,4388	2,8584
1 s^{-1} = 1Hz	$3{,}33563 \cdot 10^{-11}$	1	$6{,}6252 \cdot 10^{-27}$	$4{,}13541 \cdot 10^{-15}$	$4{,}7994 \cdot 10^{-11}$	$0{,}95447 \cdot 10^{-10}$
1 erg	$5{,}0348 \cdot 10^{15}$	$1{,}50940 \cdot 10^{26}$	1	$6{,}2414 \cdot 10^{11}$	$7{,}2440 \cdot 10^{15}$	$1{,}4407 \cdot 10^{16}$
1 eV	8066,0	$2{,}41814 \cdot 10^{14}$	$1{,}60221 \cdot 10^{-12}$	1	11605,4	23082
1°K	0,69502	$2{,}0836 \cdot 10^{10}$	$1{,}38044 \cdot 10^{-16}$	$0{,}86167 \cdot 10^{-4}$	1	1,9888
1 cal/mol	0,34947	$1{,}0477 \cdot 10^{10}$	$6{,}9412 \cdot 10^{-17}$	$4{,}3323 \cdot 10^{-5}$	0,50282	1

În conformitate cu practica încetățenită în spectroscopie, frecvențele și numerele de undă se notează cu aceeași literă ν; în același timp, de multe ori, prezentîndu-se date asupra tranzițiilor în numere de undă, se vorbește despre frecvențele tranzițiilor. În mod analog se vorbește despre energiile tranzițiilor, energiile de ionizare și disociere ș.a.m.d., iar datele se prezintă în numere de undă sau în unități de frecvență. Din cauza existenței unei proporționalități între scara frecvențelor, a numerelor de undă și cea a energiilor fotonilor, o asemenea terminologie nu poate conduce la confuzii și nu vom renunța la ea.

Pentru unitatea cm^{-1} în care se exprimă numerele de undă a fost propusă o denumire specială, cea de „kayser" (după numele cunoscutului spectroscopist german Kayser, autorul lucrării în mai multe volume *Handbuch der Spektroskopie*), cu simbolul K. Nu vom utiliza această notație, pentru a nu o confunda cu simbolul K, folosit pentru temperatura absolută. Pentru numerele de undă însăși a fost propusă notația σ (în loc de ν), pe care de asemenea nu o vom utiliza în această carte (vezi protocoalele Comisiei unite de spectroscopie, J. Opt. Soc., 43, 410 (1953); 47, 1 035, (1957)).

Fiecărei tranziții posibile între nivele discrete de energie îi corespunde o anumită *linie spectrală*, caracterizată în spectru prin valoarea frecvenței radiației monocromatice (sau a numărului de undă) (în legătură cu termenul „linie spectrală" vezi mai jos, p. 36). Frecvențele liniilor spectrale din figura 1.1 sînt notate cu ν_{12}, ν_{13}, ν_{23} ș.a.m.d.

Din relația de bază (1.2) rezultă că între frecvențele (și, prin urmare, între numerele de undă) ale diverselor linii spectrale trebuie să existe relații de tipul

$$\nu_{ik} = \nu_{ij} + \nu_{jk}, \tag{1.3}$$

de exemplu relația $\nu_{13} = \nu_{12} + \nu_{23}$ rezultă clar din diagramă. În felul acesta se pot observa tranziții cu frecvențe egale cu combinațiile (sumă sau diferență) dintre frecvențele altor tranziții. În aceasta constă esența *principiului de intercombinație* stabilit de Ritz în 1908 pe baza generalizării materialului experimental [170], încă înainte de lucrările lui Bohr. Principiul de intercombinație constituie o consecință directă a legii cuantice fundamentale (1.2), care exprimă, așa cum am mai subliniat, legea de conservare a energiei pentru procese microscopice legate de radiație și care este o lege exactă. Din această cauză și principiul de intercombinație este un principiu exact; el este confirmat experimental cu atît mai precis, cu cît precizia măsurărilor este mai mare *.

Principiul de intercombinație joacă un rol foarte important în spectroscopie. Respectarea lui este un criteriu al corectitudinii schemelor nivelelor, care se construiesc pornindu-se de la valorile experimentale ale frecvențelor liniilor spectrale. Pentru interpretarea unor spectre complexe se caută diferențe constante de frecvențe, corespunzătoare diferențelor energiilor perechilor de nivele.

În cazul tranzițiilor între nivelele i, j și nivelele k, l, m,... în conformitate cu principiul de intercombinație

$$\nu_{ik} - \nu_{jk} = \nu_{il} - \nu_{jl} = \nu_{im} - \nu_{jm} = \ldots = \nu_{ij}, \tag{1.4}$$

de exemplu în cazul reprezentat în figura 1.1, avem

$$\nu_{13} - \nu_{23} = \nu_{14} - \nu_{24} = \nu_{15} - \nu_{25} = \nu_{12}, \quad \nu_{13} - \nu_{12} = \nu_{24} - \nu_{34} = \nu_{25} - \nu_{35} = \nu_{23}$$

ș.a.m.d., adică fiecare diferență se repetă de cîte trei ori. Cunoscînd totalitatea frecvențelor liniilor spectrale observate, se poate construi schema corespunzătoare a nivelelor. Practic, această problemă este cu atît mai complicată, cu cît numărul liniilor spectrale este mai mare, cu alte cuvinte cu cît numărul tranzițiilor posibile este mai mare. Pentru spectre foarte complicate trebuie să ținem seama de posibilitatea repetării întîmplătoare a diferențelor de frecvențe (vezi [15], § 16).

* Limita preciziei cu care se poate verifica principiul de intercombinație este condiționată doar de lărgimea liniilor spectrale.

Cu ajutorul principiului de intercombinație putem găsi pentru liniile spectrale, ale căror frecvențe se cunosc cu o precizie insuficientă, valori mai exacte folosind frecvențele altor două sau mai multor linii (vezi pag. 349).

Legea cuantică fundamentală a radiației (1.2) este valabilă atît în cazul nivelelor discrete de energie, cît și în cazul cînd nivelele de energie formează o succesiune continuă (nivele continue de energie). Sînt posibile tranzițiile atît între nivelele discrete — tranziții de pe nivele discrete pe nivele discrete —, a căror totalitate constituie un spectru *discret*, format din linii spectrale izolate, cît și între nivele discrete și nivele continue, a căror totalitate formează un spectru *continuu*. În sfîrșit, sînt posibile și tranziții între nivelele continue însăși, a căror totalitate dă de asemenea un spectru continuu.

Să analizăm drept exemplu tipic schema generală a nivelelor de energie și a tranzițiilor dintre ele în cazul atomului de hidrogen (fig. 1.2)* . Nivelele de energie, începînd cu nivelul cel mai jos, formează o succesiune discretă, corespunzătoare *stărilor legate* ale electronului și care converge spre limita de *ionizare* corespunzătoare desprinderii electronului de nucleu. Dincolo de limita de ionizare se obține o succesiune continuă a nivelelor de energie, corespunzătoare *stărilor libere* ale electronului.

Nivelele discrete de energie ale atomului de hidrogen se determină cu ajutorul cunoscutei formule a lui Bohr:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\frac{1}{n^2} = -hcR\frac{1}{n^2} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots), \tag{1.5}$$

unde n este numărul cuantic principal, iar

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} = 109\,678 \text{ cm}^{-1} \tag{1.6}$$

este *constanta lui Rydberg* (m fiind masa electronului) **.

Constanta hcR, avînd dimensiunea unei energii, este egală cu energia de ionizare $W_{ion} = -E_1$ a atomului de hidrogen

$$W_{ion} = hcR = 13{,}60 \text{ eV}, \tag{1.7}$$

adică R reprezintă energia de ionizare a atomului de hidrogen, exprimată în cm^{-1}. În cele ce urmează vom nota în mod obișnuit constantele cu aceeași literă, indiferent de faptul dacă ele se măsoară în unități de energie, în unități de frecvență sau în numere de undă; acest lucru este posibil datorită proporționalității scărilor E, ν și ν/c și în același timp este foarte comod, deoarece de multe ori sîntem nevoiți să utilizăm în fond aceleași formule, însă exprimate în unități diferite. De aceea vom nota cu R și o

* Fără luarea în considerare a structurii fine; vezi p. 39 și, mai în amănunt, p. 219.

** Mai precis masa redusă a electronului și a protonului; amănunte în legătură cu constanta lui Rydberg vezi în § 6.2.

vom denumi constantă Rydberg nu numai constanta $\frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} = \frac{W}{hc}$, dar și constantele $\frac{2\pi^2 me^4}{h^3} = \frac{W}{h}$ și $\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} = W$; formula (1.5) se va scrie în acest caz foarte simplu sub forma $E_n = -\frac{R}{n^2}$.

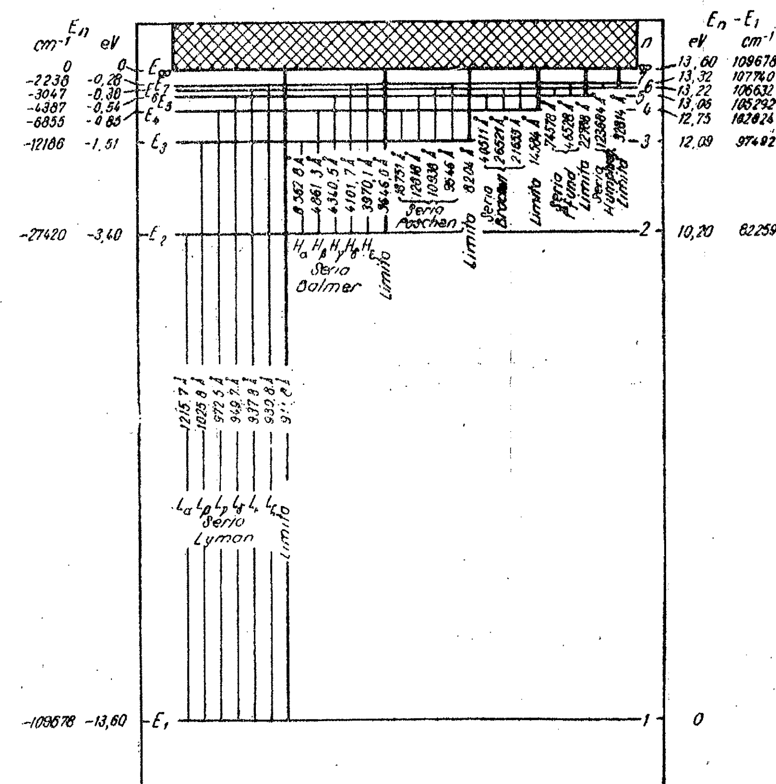


Fig. 1.2. — Nivelele de energie ale atomului de hidrogen.

Spectrul discret al atomului de hidrogen se obține prin tranziții între nivelele de energie (1.5); pentru numerele de undă ν ale liniilor spectrale se obține, în conformitate cu condiția frecvențelor (1.2), formula generală

$$\nu = \frac{E_{n_2}}{hc} - \frac{E_{n_1}}{hc} = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (n_1 < n_2). \tag{1.8}$$

În cazul tranzițiilor dintre un anumit nivel inferior (n_1 fix) și nivelele superioare succesive (n_2 variază de la $n_1 + 1$ pînă la ∞), se obțin seriile spectrale ale atomului de hidrogen (vezi fig. 1.2):

Seria Lyman	Seria Balmer	Seria Paschen	Seria Brackett	Seria Pfund	Seria Humphrey	
$n_1 = 1$	$n_1 = 2$	$n_1 = 3$	$n_1 = 4$	$n_1 = 5$	$n_1 = 6$	(1.9)
$n_2 \geqslant 2$	$n_2 \geqslant 3$	$n_2 \geqslant 4$	$n_2 \geqslant 5$	$n_2 \geqslant 6$	$n_2 \geqslant 7$	

Numărul de undă al fiecărei linii spectrale este dat în acest caz de diferența a doi *termeni spectrali*, $T_1 = \frac{R}{n_1^2}$ și $T_2 = \frac{R}{n_2^2}$, care reprezintă, în conformitate cu (1.5), energiile luate cu semn schimbat și exprimate în cm^{-1}.

În afară de spectrul discret, în cazul atomului de hidrogen se obține și un spectru continuu, pentru tranzițiile arătate în diagramă cu linii groase, de pe nivele discrete pe nivele continue (și invers) și de pe nivele continue pe nivele continue.

Tanzițiile de ultimul tip corespund modificării stării electronului „liber", care se mișcă în cîmpul nucleului cu o energie care depășește energia potențială a electronului situat la infinit; ele sînt denumite tranziții liber-libere, spre deosebire de tranzițiile liber-legate (tranziții din stări libere în stări legate și invers) și de tranzițiile legat-legate (tranziții din stări legate în stări legate). Trebuie subliniat că aici noțiunea de electron „liber" nu înseamnă că asupra electronului nu acționează vreun cîmp (adică potențialul în care se mișcă electronul este constant); această noțiune subliniază doar faptul că energia totală a electronului este mai mare decît energia lui potențială la infinit. Un asemenea electron se mișcă în cîmpul nucleului cu o accelerație ca și electronul legat, fapt care face posibilă existența unor tranziții radiative.

Atît pentru atomi mai complicați, cît și pentru atomul de hidrogen, caracteristice sînt spectrele discrete, formate din linii spectrale izolate, *spectre de linii*. O dată cu creșterea numărului electronilor din atom se complică și spectrul lui, se mărește numărul liniilor spectrale, regularitățile din spectru devin mai puțin evidente și interpretarea spectrului devine din ce în ce mai dificilă. Pentru cele mai simple molecule sînt caracteristice *spectrele de bande* discrete, formate din bande mai mult sau mai puțin înguste, cu o structură de linii complicată. Moleculele complexe dau spectre formate din bande continue foarte largi, care nu mai prezintă o structură de linii. Interpretarea spectrelor moleculare constituie o problemă mai dificilă decît interpretarea spectrelor atomice.

§ 1. 3. SPECTRE DE ABSORBȚIE, EMISIE ȘI ÎMPRĂȘTIERE

În paragraful precedent am discutat tranzițiile dintre nivelele de energie independent de *sensul* acestor tranziții, lucru care, de altfel, este esențial. Tranziția de pe un nivel inferior oarecare pe un nivel superior oarecare corespunde unei creșteri a energiei sistemului atomic, adică absorb-

ției unui foton; tranziția de pe un nivel superior oarecare pe unul inferior corespunde unei micșorări a energiei, adică emisiei unui foton. Totalitatea tranzițiilor (radiative) de pe nivele inferioare pe nivele superioare constituie un *spectru de absorbție*, iar cea de pe nivele superioare pe nivele inferioare un *spectru de emisie*.

Fiecare tranziție este caracteristică, pe lîngă frecvența tranziției $\nu = \frac{1}{h}(E_i - E_j)$ (vezi (1.2)), și prin probabilitatea tranziției, *probabilitatea absorbției* în cazul unei tranziții de pe un nivel inferior pe unul superior și *probabilitatea emisiei* în cazul tranziției de pe un nivel superior pe unul inferior.

Spectrul de absorbție sau de emisie al unui sistem atomic dat, observat în anumite condiții, e caracterizat atît prin totalitatea valorilor frecvențelor liniilor sau bandelor spectrale, cît și prin distribuția *intensităților*. Intensitățile în spectre depind de probabilitățile diferitelor tranziții și de numărul sistemelor atomice din diversele stări staționare — de *popularea* diverselor nivele de energie. De aceea, în cazul spectrelor de absorbție, distribuția intensităților și în mod corespunzător aspectul spectrelor depind de populările nivelelor inferioare (inițiale pentru procesele de absorbție), iar în cazul spectrelor de emisie, de populările nivelelor superioare (inițiale pentru procesele de emisie).

Pentru sistemele atomice de un anumit tip, de exemplu pentru atomii unui anumit element sau pentru moleculele unei anumite combinații chimice cu o structură dată, spectrele, mai ales spectrele de emisie, pot fi foarte diferite în funcție de popularea nivelelor.

Cel mai simplu este cazul în care este populat numai nivelul cel mai jos — nivelul *fundamental* sau *normal* —, nivel corespunzător energiei minime a sistemului atomic, cu alte cuvinte cazul în care toți atomii sistemului dat se găsesc în starea stabilă *fundamentală* sau *normală*. Din această stare, în care sistemul — în lipsa unor interacțiuni exterioare — se poate găsi timp nelimitat, sînt posibile tranziții doar în stări cu o energie mai mare, prin urmare este posibilă doar absorbția fotonilor, nu și emisia lor. În cazul în care asupra sistemelor atomice acționează o radiație care conține frecvențe diferite (de obicei provenită de la un izvor de radiație care prezintă un spectru de emisie continuu), se obține un spectru de absorbție corespunzător totalității tranzițiilor de pe nivelul inferior cel mai jos pe diversele nivele superioare; în particular, pentru atomul de hidrogen se obține seria Lyman în absorbție (tranzițiile $n = 1 \to n = 2, 3, 4, \ldots$, vezi (1.9) și (fig. 1.2)).

În cazul general, în afara nivelului fundamental sînt populate și alte nivele — nivele *excitate* —, corespunzătoare stărilor sistemului cu o energie care depășește pe cea minimă; pentru trecerea în asemenea stări (din starea normală), sistemului trebuie să-i fie comunicată o energie: sistemul trebuie „excitat". În stare excitată, sistemul atomic posedă un exces de energie în comparație cu starea normală — așa-zisa energie de excitare —, fapt care determină instabilitatea lui. Sistemul nu se poate afla în stare excitată timp nelimitat; chiar în cazul cînd nu se exercită acțiuni exterioare, el cedează

energie sub formă de fotoni emiși și de aceea are un *timp de viață* finit. De pe fiecare nivel excitat se poate produce atît emisie, cît și absorbție, cu atît mai intense cu cît popularea nivelului respectiv este mai mare. Cu cît numărul nivelelor excitate intens populate este mai mare, cu atît spectrele de emisie și cele de absorbție sînt mai complicate.

Popularea nivelelor și aspectul spectrelor depind în primul rînd de faptul dacă există sau nu un *echilibru termodinamic*. Dacă substanța se găsește în starea de echilibru termodinamic corespunzătoare unei anumite temperaturi, atunci populația nivelelor descrește într-un anumit mod o dată cu creșterea energiei lor (în conformitate cu legea lui Maxwell-Boltzmann, vezi p. 144) și anume cu atît mai rapid cu cît temperatura este mai joasă. Pentru o temperatură suficient de joasă, practic este populat numai nivelul fundamental și se realizează cazul analizat mai sus, cînd este posibilă absorbția doar de pe nivelul fundamental, iar emisia lipsește cu desăvîrșire. O dată cu creșterea temperaturii, pe măsura populării nivelelor excitate, apare absorbția de pe aceste nivele și concomitent apare emisia *termică* sau de *temperatură*, cu atît mai intensă cu cît temperatura este mai înaltă. Spectrul de emisie termică depinde în primul rînd de temperatură, și în cazul în care radiația se găsește în stare de echilibru cu substanța (radiație *de echilibru* sau radiația *corpului negru*, cînd fiecare foton emis de substanță este absorbit de aceeași substanță; vezi amănunte în p. 149), acest spectru este determinat, în general, în întregime numai de temperatură, nu depinde de natura substanței și este descris de cunoscuta formulă a lui Planck. Dacă radiația nu se găsește în echilibru cu substanța (radiație de neechilibru), spectrul de emisie termică depinde nu numai de temperatura substanței, dar — într-o măsură mai mare sau mai mică — și de natura substanței și de starea ei; temperatura însă rămîne, totuși, factorul determinant.

Dacă substanța nu se găsește în stare de echilibru termodinamic, populațiile nivelelor depind de *condițiile* concrete *de excitare* și pot fi mult diferite de populațiile corespunzătoare echilibrului termodinamic, corespunzător unei anumite temperaturi. Ca urmare se modifică spectrele de absorbție și spectrele de emisie. În cazul unei excitări intense a nivelelor superioare, emisia poate fi foarte intensă chiar la temperaturi joase (luminescența la rece), depășind de multe ori emisia termică, iar diversitatea considerabilă a condițiilor de excitare posibile conduce la o mare varietate a spectrelor de emisie, observate în diferite cazuri.

Spectrele de absorbție se studiază de obicei la o temperatură la care în substanța studiată are loc echilibrul termodinamic. Dimpotrivă, spectrele de emisie se studiază de cele mai multe ori în condiții de neechilibru, utilizîndu-se diverse metode de excitare, *optice* și *electrice*.

Condițiile de excitare cele mai simple și mai bine determinate sînt în cazul excitării optice, cînd excitarea se produce prin absorbție de fotoni. O asemenea excitare poate fi efectuată cu ajutorul unei radiații de compoziție spectrală cunoscută, în particular cu ajutorul unei radiații monocromatice, adică comunicînd sistemelor atomice cantități de energie $h\nu$ bine

determinate. Excitarea optică poate fi întreruptă la un anumit moment, ceea ce permite să se studieze emisia netermică a atomilor după întreruperea excitării, *postluminescența*, să se măsoare *durata* acesteia și legile extincției. Emisia care prezintă o durată scurtă de postluminescență se numește *fluorescență*, iar cea care are o durată mai mare, *fosforescență*.

Fluorescența și fosforescența reprezintă cazuri particulare de *fotoluminescență* — emisie netermică în cazul unei excitări optice (vezi pag. 31). Împărțirea fotoluminescenței în fluorescență și fosforescență după durata postluminescenței este doar calitativă. Postluminescența gazelor, în general cu o durată de ordinul fracțiunii de secundă, și postluminescența rapid descrescătoare a corpurilor lichide și solide se încadrează în categoria fluorescenței; postluminescența lent descrescătoare a corpurilor lichide și solide (printre care și cea a luminoforilor cristalini) se încadrează de obicei în fosforescență. Menționăm că termenii „fluorescență" și mai ales „fosforescență" se utilizează uneori cînd se vorbește de emisia de neechilibru cu o durată mai mică, respectiv mai mare, indiferent de modul de excitare.

Cazul cel mai simplu și foarte important de excitare optică este excitarea unui anumit nivel superior, discret, de energie E_i, al unui atom de gaz pornind de la starea fundamentală E_1, prin absorbția fotonului $h\nu = E_i - E_1$. Atomul excitat poate ceda energia sa de excitare în două moduri: pe calea emisiei unui foton, adică printr-o tranziție radiativă, și pe calea pierderii de energie prin ciocnire cu o altă particulă, adică printr-o tranziție neradiativă. Dacă atomul revine în starea fundamentală, emițînd fotonul $h\nu$ cu aceeași frecvență ν ca a fotonului absorbit, avem de-a face cu o *emisie de rezonanță*, iar radiația corespunzătoare poartă denumirea de radiație de *rezonanță*. Fenomenul de emisie de rezonanță a fost descoperit pentru prima oară de către Wood în 1905 [169] în vaporii de sodiu (pentru liniile D) și a devenit obiectul unui mare număr de cercetări *; fenomenul a fost studiat amănunțit mai ales în vapori de mercur. Liniile pentru care se observă emisia de rezonanță poartă denumirea de *linii de rezonanță*.

De obicei acest termen se referă la una sau la mai multe linii, care apar deosebit de intense în emisia de rezonanță. Asemenea linii corespund tranzițiilor pe nivelul fundamental de pe nivele excitate mai joase. În cazul atomului de Na este vorba de liniile D 5 890 Å și 5 896 Å, corespunzătoare unor tranziții de pe primul nivel excitat, care este dublu (fig. 1.3 *a*), iar pentru atomul de Hg este vorba de linia 2 537 Å, corespunzătoare tranziției de pe una din componentele primului nivel excitat, care este triplu (tranzițiile de pe alte componente sînt interzise) și de linia 1 850 Å, corespunzătoare tranziției de pe cel de-al doilea nivel excitat (fig. 1.3 *b*). În diagrame sînt indicate denumirile nivelelor; schemele nivelelor atomilor de Na și Hg sînt analizate mai amănunțit în cele ce urmează (vezi pag. 265 și 342).

În cazul cînd are loc excitarea optică a unui nivel de pe care sînt posibile tranziții nu numai înapoi pe nivelul fundamental, ci și pe alte nivele (mai joase), în afară de emisia de rezonanță se observă și o emisie cu frecvențe mai mici decît frecvența liniei de rezonanță. Studiul unei asemenea *emisii de nerezonanță* a atomilor în cazul excitării lor optice permite să se verifice direct valabilitatea schemelor nivelelor de energie.

Studiul spectrelor de emisie a unei serii de atomi excitați optic a fost efectuat în anii 1924–1926 de către Terenin [194]. În figura 1.4 sînt date schemele nivelelor atomilor de Tl și Sb studiați de el și se arată tranzițiile în absorbție și emisie.

---

* O trecere în revistă a acestor cercetări efectuate pînă în 1933 se poate găsi în monografia lui Mitchell și Zemanski [22].

Pentru emisia ce se observă în cazul excitării optice a sistemelor atomice de pe nivelul fundamental este caracteristic faptul că frecvențele liniilor de emisie sînt mai mici sau egale cu frecvențele liniilor de absorbție. Regula în baza căreia, în cazul unei excitări optice, frecvențele ν_{em} ale radiației emise sînt mai mici decît frecvențele ν_{abs} ale radiației absorbite sau egale cu acestea,

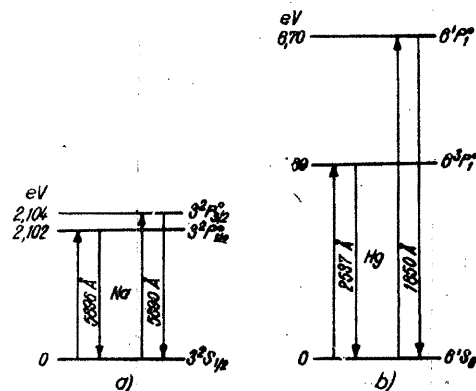


Fig. 1.3. — Liniile de rezonanță: *a* — ale atomului de sodiu; *b* — ale atomului de mercur.

$$\nu_{em} \leqslant \nu_{abs}, \quad \lambda_{em} \geqslant \lambda_{abs}, \tag{1.10}$$

a fost formulată de Stokes [158]; emisia care satisface condiția (1.10) este denumită *emisie Stokes*, iar liniile emise cu frecvența $\nu_{em} < \nu_{abs}$ *linii Stokes*. Regula lui Stokes este valabilă numai în cazul excitării de pe nivelul fundamental. În cazul excitării de pe nivele superioare (fig. 1.5) se poate obține o *emisie anti-Stokes*, pentru care frecvențele fotonilor emiși sînt mai mari decît frecvențele celor absorbiți,

$$\nu_{em} > \nu_{abs}, \quad \lambda_{em} < \lambda_{abs}. \tag{1.11}$$

Liniile respective poartă denumirea de linii *anti-Stokes*.

La considerarea excitării optice este necesar să se țină seama de faptul că radiația poate să fie nu numai absorbită de substanță, dar și împrăștiată în ea, schimbîndu-și direcția de propagare. Putem avea o împrăștiere în care frecvența radiației nu se modifică: *împrăștiere Rayleigh* în mediu omogen sau împrăștierea în *mediu tulbure* (fenomen Tyndall), cum și împrăștiere în care frecvența radiației se modifică (efect Raman). În primul caz, energia sistemelor împrăștietoare rămîne neschimbată, iar în cel de-al doilea caz se modifică.

Împrăștierea fără schimbarea frecvenței este *coerentă*: faza radiației împrăștiată este determinată de faza radiației incidente; împrăștierea cu modificarea frecvenței este *necoerentă*: faza radiației împrăștiate este independentă de faza radiației incidente.

Să ne ocupăm de efectul Raman. În acest caz, frecvențele radiației împrăștiate sînt $\nu_{împr} = \nu_{inc} \mp \nu$, unde ν_{inc} este frecvența radiației incidente,

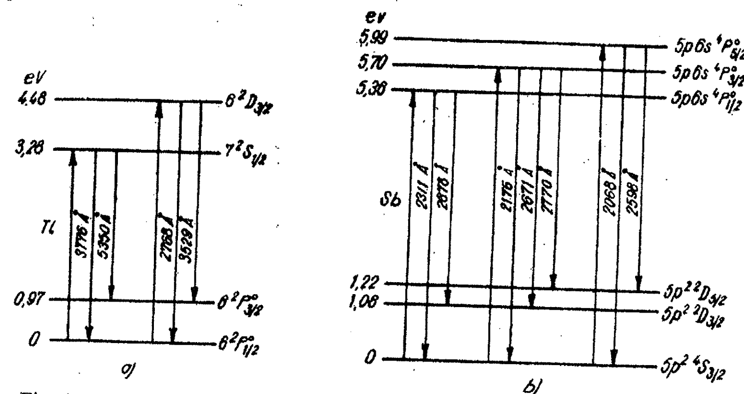


Fig. 1.4. — Schema excitării optice: *a* — pentru atomul de taliu; *b* — pentru atomul de stibiu.

iar ν frecvențele tranzițiilor pentru sistemul atomic împrăștietor. Aceasta corespunde faptului că energia $h\nu_{inc}$ a fotonului incident se micșorează pe seama absorbției energiei $E_i - E_k = h\nu$ de către sistemul împrăștietor (trecerea sistemului de pe nivelul inferior E_k pe unul superior E_i) sau se mărește pe seama cedării de către sistem a aceleiași energii (trecerea inversă de pe un nivel superior E_i pe unul inferior E_k). Ca rezultat se obțin fotoni cu o energie $h\nu_{împr.} = h\nu_{inc} \mp h\nu = h(\nu_{inc} \mp \nu)$. Totalitatea liniilor cu frecvențele $\nu_{inc} \mp \nu$ pentru o frecvență dată ν_{inc}, constituie spectrul Raman; prin analogie cu emisia Stokes și anti-Stokes, vom avea linii Stokes cu $\nu_{împr.} = \nu_{inc} - \nu < \nu_{inc}$ și linii anti-Stokes cu $\nu_{împr.} = \nu_{inc} + \nu > \nu_{inc}$. Pentru sistemele atomice care se găsesc în starea fundamentală, în efectul Raman se obțin doar linii Stokes, corespunzătoare diverselor tranziții de pe nivelul fundamental al sistemului considerat pe altele excitate. Pe viitor, vorbind despre spectrele de împrăștiere, vom înțelege de obicei spectrele Raman.

În cercetările spectroscopice, un rol destul de important îl joacă *metodele electrice de excitare*. Drept izvoare de lumină se utilizează pe scară largă diversele tipuri de descărcări în gaze, în particular descărcările în scînteie și arc. La trecerea curentului electric prin gaze, excitarea se produce datorită ciocnirilor dintre particule; de remarcat că excitarea prin *ciocnire electronică* este cea mai importantă. Electronii, fiind accelerați în cîmp electric, capătă energie cinetică, pe care o cedează ulterior în ciocnirile cu particule grele — atomi și molecule —, excitîndu-le. Excitarea poate avea loc atunci cînd

energia cinetică a electronului este egală sau mai mare decît energia de excitare ΔE. *Probabilitatea* de excitare este proporţională cu fracţiunea din numărul ciocnirilor (din numărul total de ciocniri ale electronului cu particula) la care are loc excitarea. Această probabilitate este o funcţie de energia electronului, care, de regulă, mai întîi creşte o dată cu creşterea energiei, iar după aceea, atingînd un maxim, scade (fig. 1.6). Funcţia respectivă poartă denumirea de *funcţie de excitare*. Funcţiile de excitare reprezintă caracteristici importante ale stărilor atomilor şi ale moleculelor şi, în cazurile cele mai simple de excitare ale atomilor prin ciocniri electronice, pot fi calculate (vezi, de exemplu, [23], [144], [219]).

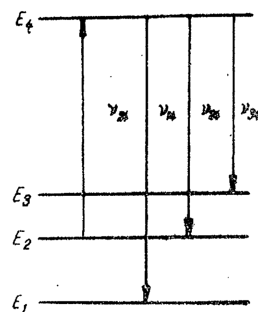


Fig. 1.5. — Schema emisiei anti-Stokes.

Actualmente, metoda ciocnirilor electronice se utilizează pe scară largă pentru găsirea energiilor de excitare a atomilor şi a moleculelor. Determinînd experimental *potenţialele de excitare* V_i, pentru care electronul cedează particulelor energia

$$eV_i = \frac{1}{2} mv_i^2 = \Delta E_i = E_i - E_1, \qquad (1.12)$$

se găsesc energiile de excitare corespunzătoare $E_i - E_1$. Prin metoda ciocnirilor electronice se determină experimental şi *potenţialele de ionizare* ale atomilor şi moleculelor, cum şi *potenţialele de disociere* ale moleculelor, adică valorile V_i din (1.12), pentru care $\Delta E_i = W_{\text{ion}}$, unde W_{ion} este energia de desprindere a electronului (energia de ionizare), sau $\Delta E_i = W_{\text{dis}}$, unde W_{dis} este energia de rupere a moleculei în fragmente (energia de disociere).

Studiul excitării atomilor prin ciocnire electronică, efectuat în 1913 de Franck şi Hertz [177], a constituit o verificare directă a existenţei nivelelor de energie ale atomilor şi a existenţei tranziţiilor cuantice radiative dintre nivele. În aceste experienţe clasice, electronii cu o energie mai mare de 4,89 eV, ciocnindu-se cu atomii de mercur, pierdeau energia $eV_i = 4{,}89$ eV, excitînd aceşti atomi, care ulterior emiteau linia 2 537 Å, corespunzătoare tranziţiei de pe nivelul excitat înapoi pe nivelul normal, adică emiteau fotoni cu energia

$$h\nu = \Delta E_i = 4{,}89 \text{ eV}.$$

Trebuie subliniat că în izvoarele electrice de lumină procesele de excitare ale atomilor şi moleculelor sînt mult mai complicate decît în cazul experienţelor montate anume pentru găsirea potenţialelor de excitare prin metoda ciocnirii cu electroni.

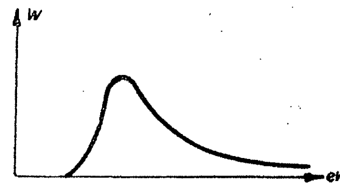


Fig. 1.6. — Funcţia de excitare.

Pe lîngă excitarea directă a atomilor şi moleculelor prin ciocniri cu electroni (de diverse viteze), excitarea se produce şi la ciocnirea particulelor grele între ele, cu care ocazie au loc diverse procese de schimb de energie

care însoţesc ciocnirile; vom reveni asupra acestor probleme mai tîrziu (vezi p. 172).

În concluzie ne vom opri asupra cîtorva probleme generale. Obiectul de studiu direct al spectroscopiei este studiul spectrelor sistemelor atomice: spectre de emisie, absorbţie şi împrăştiere. În acelaşi timp, o problemă mai profundă a spectroscopiei constă în determinarea, pe baza studiului spectrelor, a *caracteristicilor nivelelor de energie* (adică a stărilor staţionare) *ale sistemelor atomice* şi a *tranziţiilor radiative dintre nivelele de energie*.

Ca urmare a rezolvării acestei probleme se obţine o informaţie extrem de valoroasă atît cu privire la structura particulelor microscopice — atomi şi molecule —, cît şi cu privire la stările de agregare ale substanţei. După cum se ştie, spectroscopia a jucat un rol foarte important în dezvoltarea fizicii atomice contemporane, ceea ce ilustrează eficacitatea metodelor spectroscopice. Pe de altă parte, spectroscopia, determinînd în cazul atomilor şi moleculelor caracteristicile nivelelor de energie şi ale tranziţiilor optice dintre aceste nivele, constituie baza teoretică a analizei spectrale atomice şi moleculare.

Actualmente, cercetările spectroscopice înglobează un cerc destul de larg de probleme, iar o serie de capitole ale spectroscopiei au devenit direcţii independente de cercetare. Aceasta se referă în primul rînd la aplicaţiile astrofizice ale spectroscopiei; astrofizica contemporană utilizează foarte mult metodele spectroscopice de cercetare, iar rezultatele obţinute se bazează în mare măsură pe teoria şi pe sistematica spectrelor. Problemele spectroscopiei obiectelor astronomice nu sînt discutate în cartea de faţă şi vor fi atinse doar în cazuri izolate. O direcţie independentă de cercetare a devenit şi capitolul privind luminescenţa. Luminescenţa se defineşte ca o *emisie a corpurilor excedentară faţă de emisia termică*; în funcţie de modul de excitare se distinge *fotoluminescenţa* (excitare optică), *electroluminescenţa* (excitare prin trecerea curentului electric prin substanţă) *, *catodoluminescenţa* (excitare cu ajutorul unui flux de electroni) şi alte tipuri de luminescenţă. În afara caracteristicilor generale ale spectrelor de luminescenţă, care constituie un caz particular al spectrelor de emisie, în cadrul studiilor de luminescenţă se analizează amănunţit o serie de probleme specifice, cum ar fi randamentul luminescenţei, extincţia ei, polarizarea radiaţiei de luminescenţă; aceste probleme prezintă un interes considerabil şi din punct de vedere pur spectroscopic; totuşi, analiza lor amănunţită depăşeşte cadrul cărţii de faţă şi ne vom referi la ele doar tangenţial. O expunere amănunţită a problemelor de luminescenţă poate fi găsită în monografii speciale [102] — [104].

Definiţia de mai sus a luminescenţei, dată încă din 1888 de către Wiedemann [163], nu este completă; ea nu permite să se distingă luminescenţa de alte tipuri de fenomene luminoase netermice, în particular de radiaţia Cerenkov (luminescenţa substanţei sub acţiunea

* În această definiţie a electroluminescenţei se încadrează emisia netermică a izvoarelor electrice de lumină. Termenul de „electroluminescenţă" se utilizează astăzi şi într-un sens mai îngust, atunci cînd este vorba de luminescenţa luminoforilor cristalini plasaţi în cîmpuri electrice [105].

electronilor care se mişcă în mediu cu o viteză v, care depăşeşte viteza luminii în mediul respectiv: $\frac{c}{n} < v < c$, unde n este indicele de refracţie al mediului). Una dintre caracteristicile importante ale luminescenţei este, aşa cum o releva Vavilov [370], durata ei finită (care depăşeşte perioada oscilaţiilor luminoase); folosind acest criteriu, putem deosebi luminescenţa de radiaţia Cerenkov, care nu are o durată finită. Totuşi, criteriul duratei este insuficient pentru rezolvarea completă a problemei, şi anume nu permite să se deosebească fotoluminescenţa de împrăştiere [371]. Împrăştierea nerezonantă (frecvenţa ν_{inc} a radiaţiei incidente nu coincide cu frecvenţele de absorbţie ν_{abs} ale sistemelor împrăştietoare), practic vorbind, nu are o durată finită şi prin aceasta se deosebeşte de fotoluminescenţă, însă, pe măsură ce ne apropiem de rezonanţă ($\nu_{inc} = \nu_{abs}$), împrăştierea Rayleigh obişnuită trece în mod continuu într-o emisie de rezonanţă, cu o durată de postluminescenţă finită, care, în felul acesta, constituie un caz-limită al împrăştierii Rayleigh; în acelaşi timp, efectul Raman obişnuit trece în mod continuu într-o emisie de nerezonanţă, şi ea cu o durată finită a postluminescenţei ($\nu_{em} \neq \nu_{abs}$, vezi mai sus, p. 28), care în felul acesta constitue un caz limită al efectului Raman. Aceste cazuri-limită de împrăştiere Rayleigh şi efect Raman se deosebesc de fotoluminescenţă prin legătura strînsă dintre procesele de absorbţie şi emisie care nu sînt separate între ele prin procese intermediare de transformare a energiei absorbite. Pentru fotoluminescenţă, prezenţa unor asemenea procese intermediare este însă caracteristică.

Vom menţiona că în afară de luminescenţa obişnuită, definită ca o emisie excedentară faţă de emisia termică, este posibilă şi o luminescenţă negativă, definită, după Stepanov, ca un *defect* de emisie faţă de emisia termică [372], [373].

§ 1.4. ÎMPĂRŢIREA SPECTROSCOPIEI DUPĂ PROPRIETĂŢILE RADIAŢIEI

Consideraţiile generale expuse în paragrafele anterioare sînt valabile pentru diversele tipuri de nivele de energie ale celor mai variate sisteme atomice, cum şi pentru tranziţii pentru care frecvenţele radiaţiei pot diferi cu multe ordine de mărime. Pornind de la aceste deosebiri, putem împărţi spectroscopia în domenii. O asemenea împărţire poate fi efectuată ţinînd seama atît de proprietăţile radiaţiei electromagnetice, diferite pentru diversele domenii de lungimi de undă şi frecvenţe, cît şi de proprietăţile sistemelor atomice care dau spectre, în funcţie de natura acestor sisteme şi de tipul nivelelor de energie.

În acest paragraf vom analiza împărţirea spectroscopiei după proprietăţile radiaţiei electromagnetice, iar în următorul după proprietăţile sistemelor atomice.

Frecvenţele tranziţiilor radiative se pot referi la oricare domeniu al scării undelor electromagnetice, reprezentată în figura 1.7, începînd cu domeniul celor mai lente oscilaţii, corespunzătoare celor mai lungi unde radio, şi terminînd cu domeniul celor mai rapide oscilaţii, corespunzătoare celei mai penetrante radiaţii gama. Distingem astfel spectroscopia gama, spectroscopia Roentgen, spectroscopia optică şi radiospectroscopia. În cadrul spectroscopiei optice intră spectroscopia în ultraviolet, spectroscopia radiaţiei vizibile şi spectroscopia în infraroşu, iar în cadrul radiospectroscopiei — spectroscopia în microunde şi spectroscopia frecvenţelor radio propriu-zise. În figura 1.7 sînt arătate domeniile respective ale spectrului radiaţiei electromagnetice. Se înţelege de la sine că graniţele acestor domenii

Fig. 1.7. — Scara undelor electromagnetice.

sînt convenționale, deoarece proprietățile radiației variază treptat, o dată cu modificarea lungimii de undă, și, în consecință, nu putem face o delimitare netă a diverselor domenii spectrale.

În partea de sus a figurii sînt date scările frecvențelor ν (în Hz), ale numerelor de undă ν/c (în cm^{-1}) și ale lungimilor de undă $\lambda = c/\nu$ (în cm), iar în partea de jos scările energiilor fotonilor $h\nu$ (în eV) și ale temperaturilor corespunzătoare $T = \frac{h\nu}{k}$ (în °K). În afară de unitățile comune pentru întreaga scară sînt menționate și unitățile utilizate în mod practic pentru diversele domenii ale spectrului, de exemplu în cazul scării lungimilor de undă — ångströmii ($1\ Å = 10^{-8}$ cm) și milimicronii ($1\ m\mu = 10^{-7}$ cm).

Scările ν, ν/c, $h\nu$ și T sînt proporționale (vezi p. 20); deosebit de important este faptul că, în cazul unei tranziții cuantice, unei creșteri a frecvenței ν îi corespunde o creștere a valorii $h\nu$ a energiei absorbite sau emise. Mărimea $h\nu$ este foarte mică în domeniul frecvențelor radio, reprezentînd fracțiuni infime de electronvolt, crește în domeniul optic pînă la cîțiva electronvolți pentru radiația vizibilă și ultravioletă, atinge zeci de mii de electronvolți pentru radiația Roentgen dură și devine uriașă pentru radiația gama, măsurîndu-se în milioane de electronvolți. În timp ce în domeniul frecvențelor radio avem de-a face cu tranziții între nivele de energie extrem de apropiate, în domeniul radiației gama, dimpotrivă, întîlnim tranziții între nivele foarte depărtate.

Practic se utilizează de cele mai multe ori scara lungimilor de undă, însă în toate problemele legate de distanțe dintre nivelele de energie se consideră drept fundamentale scările frecvențelor, numerelor de undă sau energiilor fotonilor, scări proporționale între ele.

De multe ori se ivește necesitatea trecerii de la o scară la alta. Pentru scările ν, ν/c, E și T, acest lucru se poate efectua folosind tabela 1.1. Trecerea de la scara lungimilor de undă λ la cea a numerelor de undă $\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$, inversă față de prima, se efectuează ușor, folosind tabelele inverselor numerelor. În același timp se presupune că lungimea de undă este dată pentru vid. Totuși, pentru domeniul optic (pentru $\lambda > 2\,000$ Å), lungimile de undă se dau de obicei pentru aer, λ_{aer}, care diferă întrucîtva de lungimile de undă în vid, λ_{vid}. Dat fiind că $\lambda_{aer} = \frac{\lambda_{vid}}{n_\lambda}$, unde n_λ este indicele de refracție al aerului pentru lungimea de undă dată, rezultă

$$\lambda_{vid} - \lambda_{aer} = \lambda_{aer}(n_\lambda - 1). \tag{1.13}$$

Valorile $n_\lambda - 1$ (în unități 10^{-4}) [123 a] sînt următoarele:

$\lambda =$	8 000	7 000	6 000	5 000	4 000	3 000	2 000
	2,7503	2,7579	2,7697	2,7896	2,8276	2,9156	3,2408

(1.14)

Pentru a transforma lungimile de undă în aer în numere de undă $\frac{1}{\lambda_{vid}} = \frac{1}{n_\lambda \lambda_{aer}}$ există tabele speciale [123], [123 a].

Împărțirea de mai sus a spectroscopiei după domeniile lungimilor de undă și ale frecvențelor radiației este determinată de deosebirile dintre metodele experimentale de cercetare a diverselor domenii spectrale. Pentru diversele domenii spectrale se utilizează diverse izvoare și receptoare de radiație, cum și metode diferite de descompunere spectrală a radiației nemonocromatice. Pentru spectroscopia optică este caracteristică utilizarea metodelor optice, iar descompunerea spectrală se realizează cu ajutorul prismelor și al rețelelor de difracție. În radiospectroscopie se utilizează metodele radiotehnice; de observat că pentru domeniul microundelor se utilizează metode elaborate în strînsă legătură cu radiolocația. Metode speciale se aplică în spectroscopia Roentgen: pentru descompunerea spectrală se folosește difracția radiațiilor Roentgen pe cristale, cum și rețele de difracție. În spectroscopia gama se utilizează metodele specifice cercetărilor nucleare.

Trebuie ținut seama de faptul că la cercetarea spectrelor de emisie se studiază direct radiația emisă de izvor (de exemplu radiația arcului sau a scînteii în cazul spectrelor de emisie din domeniul vizibil și ultraviolet), iar în cazul spectrelor de absorbție și împrăștiere se cercetează radiația care a străbătut substanța sau a fost împrăștiată de substanța al cărui spectru se cercetează. Pentru obținerea spectrelor de absorbție în domeniile optic și Roentgen ale spectrului se folosesc de obicei izvoare care prezintă un spectru de emisie continuu; spectrul de absorbție al substanței prin care a trecut radiația se obține pe fondul spectrului de emisie al izvorului sub forma unor linii sau bande întunecate. Pentru obținerea spectrelor de absorbție în domeniul frecvențelor radio (inclusiv domeniul microundelor) se utilizează izvoare de radiație monocromatică (în domeniul microundelor, de obicei clistroane), iar pentru obținerea spectrelor de absorbție se variază frecvența radiației *.

În tabela 1.2 se dau unele date care caracterizează metodele experimentale utilizate pentru studiul diverselor domenii ale spectrului. Sînt indicate tipurile de izvoare și receptoare de radiație, cum și metodele de descompunere spectrală. O mare importanță are puterea de rezoluție (puterea separatoare)

18.10.1967

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\nu}{\Delta\nu}, \tag{1.15}$$

unde $\Delta\lambda$ și $\Delta\nu$ reprezintă, respectiv, diferențele lungimilor de undă și ale frecvențelor liniilor spectrale care mai pot fi rezolvate. În ultima coloană din tabela 1.2 sînt date valorile aproximative ale puterii de rezoluție care se ating în domeniul respectiv, folosindu-se metodele cele mai precise.

* În cazul utilizării metodelor de rezonanță magnetică și electrică cu ajutorul cărora se studiază frecvențele tranzițiilor care depind de intensitatea cîmpului, putem varia cîmpul lăsînd neschimbată frecvența izvorului de radiație, lucru care de multe ori este mai comod.

Tabela 1.2

Metode experimentale pentru studiul diverselor domenii spectrale

Domeniul spectral		Surse de radiație	Modul de descompunere spectrală	Receptoare de radiație	Puterea de rezoluție
Denumirea domeniului	Gama lungimilor de undă				
Frecvențe radio	> 10 cm	Circuite de radioemisie	Modificarea frecvenței circuitului	Montaj de radiorecepție	10^7
Microunde	10 cm — 1 mm	Clistroane	Modificarea frecvenței clistronului	Cuarț piezoelectric, bolometre	$10^7 - 10^9$
Infraroșu	1 mm — 0,75 μ	Izvoare termice	Eșelet, prisme	Bolometre, fotoelemente, plăci fotografice	$10^3 - 10^5$
Vizibil	0,75 μ — 0,40 μ	Descărcări în gaze, arcuri, scînteie, izvoare luminescente	Prisme, rețele de difracție	Plăci fotografice, fotoelemente	10^6
Ultraviolet	400 mμ — 10 mμ				
Roentgen	< 10 mμ	Tuburi Roentgen	Rețele de difracție, cristale	Plăci fotografice, fotoelemente, camere de ionizare	10^5

Puterea de rezoluție a unui aparat spectral depinde de lărgimea liniei spectrale date de aparat și care corespunde unei radiații strict monocromatice (lărgimea de aparat). Trebuie subliniat că însuși termenul de „linie spectrală" este legat de faptul că aparatul spectral optic dă imaginea fantei de intrare a aparatului pe care cade radiația de cercetat sub formă de linie; spectrul se obține ca o totalitate a unor asemenea imagini ale fantei sub formă de linii, fiecare corespunzînd unei radiații monocromatice. În cazul unor frecvențe discrete, diversele imagini ale fantei formează un spectru discret, iar în cazul unei succesiuni continue a frecvențelor radiației aceste imagini se contopesc, formînd un spectru continuu.

Informații mai amănunțite asupra metodelor experimentale folosite în cercetările spectroscopice pentru diversele domenii spectrale pot fi găsite în monografii corespunzătoare, articole de sinteză și manuale [111]—[119].

§ 1.5. ÎMPĂRȚIREA SPECTROSCOPIEI DUPĂ PROPRIETĂȚILE SISTEMELOR ATOMICE

Din punctul de vedere al structurii materiei este mai importantă împărțirea spectroscopiei după proprietățile sistemelor atomice care dau spectre, în primul rînd ținînd seama de natura lor — compoziție și structură. Distingem astfel spectroscopia nucleară, spectroscopia atomică, spectroscopia moleculară și spectroscopia mediilor condensate.

Spectroscopia nucleară studiază nivelele de energie ale nucleelor atomice și tranzițiile dintre aceste nivele. Alături de tranzițiile însoțite de radiație electromagnetică, care dau spectre gama, sînt posibile și tranziții însoțite de o radiație corpusculară alfa sau beta, adică de emisia unor particule alfa (nuclee de heliu) și particule beta (β^-, adică electroni, și β^+, adică pozitroni). De obicei în spectroscopia nucleară se include atît spectroscopia gama, cît și spectroscopia alfa și beta. În volumul de față, spectroscopia nucleară, deci și spectroscopia gama nu este tratată*, deoarece prin legătura sa strînsă cu domeniul specific fizicii nucleare ea se deosebește esențial de celelalte capitole ale spectroscopiei.

Spectroscopia atomică studiază nivelele electronice de energie ale atomilor și tranzițiile dintre ele. Ea este cea care a jucat un rol deosebit de important în dezvoltarea teoriei asupra structurii materiei. Pentru atomi au fost formulate pentru prima oară de către Bohr postulatele lui; explicarea spectrului atomului de hidrogen, care a avut o deosebită importanță pentru dezvoltarea întregii fizici atomice, a indicat căile pentru explicarea spectrelor oricăror sisteme atomice. În spectroscopia atomică se manifestă foarte clar eficacitatea metodelor generale ale spectroscopiei în vederea studierii structurii materiei.

Spectroscopia moleculară studiază nivelele electronice, de vibrație și de rotație ale moleculelor și tranzițiile dintre ele. La fel ca în spectroscopia atomică, în spectroscopia moleculară metodele spectroscopice generale s-au constatat a fi foarte eficace; actualmente ele constituie unele dintre metodele fundamentale de cercetare a structurii moleculare. Trebuie subliniat că, în legătură cu complexitatea deosebită și diversitatea spectrelor moleculare în comparație cu cele atomice, în spectroscopia moleculară există mult mai multe probleme principale nerezolvate decît în spectroscopia atomică, ale cărei probleme fundamentale au fost rezolvate.

Spectroscopia sistemelor condensate — a cristalelor, a corpurilor amorfe (de exemplu a sticlelor), a lichidelor — studiază nivelele de energie ale acestor sisteme complicate, cum și tranzițiile dintre ele. Aici numărul problemelor nerezolvate este și mai mare decît în spectroscopia moleculară; multe probleme abia încep să fie atacate. Este necesar să menționăm că spectroscopia sistemelor condensate este strîns legată cu spectroscopia atomică și mai ales cu cea moleculară, ea bazîndu-se în mare măsură pe rezultatele acestor domenii ale spectroscopiei.

Volumul de față este consacrat spectroscopiei atomice și moleculare, capitole extrem de importante ale spectroscopiei, care au fost cel mai mult studiate și care constituie baza teoretică a analizei spectrale atomice și moleculare.

Cu ocazia studiului sistemelor atomice de diverse tipuri avem de-a face și cu diverse tipuri de nivele. Unele dintre tipurile de nivele sînt comune pentru diverse sisteme atomice, iar altele sînt specifice pentru sisteme atomice de un anumit tip.

* O expunere a problemelor de spectroscopie nucleară poate fi găsită în monografia lui Groșev și Șapiro [143] și în monografia apărută sub redacția lui Siegbahn [143a].

Tipurile de nivele se deosebesc atît prin caracterul mișcării în sistemele studiate, cît și prin ordinul de mărime al diferențelor de energie ΔE dintre nivelele vecine de tipul considerat, diferențe care pot varia de la 10^6 pînă la 10^{-11} eV. În scara frecvențelor, aceasta corespunde unor variații de frecvență de la $10^{20}-10^{21}$ Hz și pînă la 10^3-10^4 Hz, iar în scara lungimilor de undă unor variații ale lungimii de undă de la 10^{-10} pînă la 10^7 cm.

Să analizăm mai în amănunt diversele tipuri de nivele atomice și moleculare. Nivelele de energie ale nucleelor, legate de mișcarea nucleonilor — protonilor și neutronilor — din nucleu și dispuse la distanțe ΔE de ordinul sutelor de mii și milioanelor de eV, nu ne vor interesa, ele constituind obiectul de studiu al fizicii nucleare și neavînd o legătură directă cu nivelele de energie ale atomilor și moleculelor. În ceea ce privește nivelele de energie ale sistemelor condensate, pentru ultimele se obțin aceleași tipuri fundamentale de nivele de energie ca în cazul atomilor și moleculelor; deosebirea constă doar în aceea că predomină nivelele continue și doar în cazuri-limită se obțin nivele discrete net pronunțate, asemănătoare cu nivelele discrete, caracteristice atomilor și moleculelor, în timp ce nivelele continue pentru atomi și moleculele cele mai simple se obțin doar în cazul unor excitări puternice care duc la ionizare și la disociere.

Pentru atomi și molecule există următoarele tipuri fundamentale de nivele și tranziții corespunzătoare (vezi și fig. 1.7).

1. Nivelele de energie legate de mișcarea electronilor față de nuclee*, *nivele electronice de energie*. Trebuie deosebite nivelele electronilor de pe păturile interioare (cu energii de legătură de la zeci pînă la zeci de mii de eV), între care tranzițiile dau spectre Roentgen și care sînt studiate prin metodele spectroscopiei Roentgen, de nivelele electronilor exteriori din atomi și molecule cu energii de legătură de ordinul cîtorva eV (ceea ce corespunde unor numere de undă de cîteva zeci de mii de cm^{-1}). Tranzițiile dintre nivelele de energie ale electronilor exteriori (de valență) dau spectre optice în domeniile vizibil și ultraviolet, spectre care constituie sursa principală de informație asupra acestor nivele.

2. *Nivelele de vibrație ale moleculelor*, legate de mișcările de vibrație ale nucleelor din molecule în jurul unor anumite poziții de echilibru — de vibrațiile moleculelor, care sînt aproximativ armonice. Frecvențele acestor oscilații armonice — oscilații normale ale moleculelor — corespund unor energii cuprinse aproximativ între 0,025 și 0,5 eV, adică unor numere de undă cuprinse între 200 și 4 000 cm^{-1}. Tranzițiile corespunzătoare între nivelele de vibrație ale moleculelor pot fi studiate direct prin metodele spectroscopiei în infraroșu și metodele spectroscopiei Raman; în ultimul caz, variațiile $\Delta\nu$ ale frecvenței ν a luminii împrăștiate sînt egale cu frecvențele tranzițiilor dintre nivelele de vibrație ale moleculelor care produc împrăștierea. Pe lîngă aceste metode directe, nivelele de vibrație ale moleculelor pot fi determinate și prin studiul spectrelor electronice de vibrație în domeniile vizibil și ultraviolet; tranzițiile electronice din molecule sînt însoțite de modificări ale energiei de vibrație, ceea ce conduce la apariția spectrelor electronice de vibrație.

* Din punctul de vedere al concepțiilor clasice, sînt nivele legate de mișcarea electronului pe anumite orbite din jurul nucleelor, deci de *mișcarea orbitală*.

3. *Nivelele de rotație ale moleculelor*, legate de mișcarea de rotație a moleculei ca un întreg. În primă aproximație, rotația moleculei poate fi considerată drept o rotație liberă a unui corp rigid cu trei momente de inerție în jurul a trei axe perpendiculare între ele: rotator sferic (toate cele trei momente de inerție egale), rotator simetric (două momente de inerție egale, iar al treilea diferit) sau rotator asimetric (toate cele trei momente de inerție diferite). Diferențele de energie dintre nivele de rotație vecine reprezintă valori cuprinse între sutimi de eV pentru cele mai ușoare molecule și pînă la sutimi de miimi de eV pentru moleculele mai grele; acestora le corespund numere de undă cuprinse între 100 și 0,1 cm^{-1}. De aceea tranzițiile de rotație se studiază direct prin metodele spectroscopiei în infraroșu (în domeniul infraroșului depărtat) și ale spectroscopiei Raman (după variațiile mici $\Delta\nu$ ale frecvenței ν a luminii împrăștiate de molecule), dar mai ales prin metodele radiospectroscopiei (în domeniul microundelor). Nivelele de rotație ale moleculelor mai pot fi determinate și pe baza studiului spectrelor de vibrație-rotație în domeniul infraroșului apropiat, cum și pe baza spectrelor electronice de vibrație în domeniile vizibil și ultraviolet. Spectrele de vibrație-rotație se obțin ca urmare a faptului că modificarea energiei de vibrație este însoțită de modificări concomitente ale energiei de rotație. Ultimele au loc și în cazul tranzițiilor electronice de vibrație, ceea ce condiționează structura de rotație a spectrelor electronice de vibrație.

4. Nivelele de energie foarte apropiate ale atomilor și moleculelor, legate de existența, în cazul electronului, a unui moment propriu (spin), *nivele de structură fină*. Diferențele de energie dintre aceste nivele sînt cuprinse între sutimi de miimi de eV (adică zecimi de cm^{-1}) pentru atomul de hidrogen și zecimi de eV (adică mii de cm^{-1}) pentru cei mai grei atomi și pentru molecule care conțin asemenea atomi. Tranzițiile corespunzătoare pentru cei mai ușori atomi și molecule pot fi studiate prin metode radiospectroscopice (în domeniul microundelor). În domeniile vizibil și ultraviolet se obține o structură caracteristică a spectrelor, așa-zisa structură de multipleți; pentru atomii ușori se observă grupuri de linii apropiate (multipleți), de unde și provine denumirea de „structură fină".

5. Nivelele de energie extrem de apropiate ale atomilor și moleculelor, legate de existența unor momente proprii ale nucleelor atomice (spinii nucleari), *nivele de structură hiperfină*. Diferențele de energie dintre aceste nivele, a căror apariție este condiționată de interacțiunea momentelor magnetice și electrice ale nucleelor cu învelișurile electronice ale atomilor și moleculelor, sînt foarte mici, variind între zecimi de milionimi și sutimi de miimi de eV (adică de la miimi pînă la zecimi de cm^{-1}). Tranzițiile corespunzătoare se studiază direct cu ajutorul metodelor radiospectroscopice de rezonanță nucleară (magnetică și de cvadripol). În domeniile vizibil și ultraviolet ale spectrului, existența unor nivele destul de apropiate conduce la o despicare foarte mică a liniilor spectrale; de aici și denumirea de „struc-

tură hiperfină". Despicarea liniilor, condiționată de momentele nucleelor, se observă și în domeniul microundelor (cu ocazia cercetării spectrelor de rotație — studiate prin absorbția microundelor — ale gazelor, cum și cu ocazia studiului spectrelor de rezonanță electronică paramagnetică).

Este necesar să menționăm că, deoarece existența nivelelor de structură hiperfină este condiționată de proprietățile nucleelor, studiul acestor nivele este strîns legat de problemele fizicii nucleare. Totuși, acestea, spre deosebire de nivelele de energie ale nucleelor, condiționate de mișcarea nucleonilor (și care în același timp sînt foarte depărtate între ele, vezi mai sus, p. 38), au o legătură directă cu problemele spectroscopiei atomice și moleculare și de aceea vor fi discutate în volumul de față alături de alte tipuri de nivele atomice și moleculare.

6. Nivelele de energie ce se obțin cu ocazia despicării nivelelor de energie ale atomilor și moleculelor libere într-un cîmp magnetic exterior, *nivele de structură magnetică*. Se despică atît nivelele electronice, cît și cele de rotație ale moleculelor, cum și nivelele de structură hiperfină. Valoarea despicărilor nivelelor electronice de energie în cîmpuri puternice reprezintă zecimi de miimi de eV (adică cîțiva cm^{-1}), iar cea a nivelelor de rotație și a nivelelor de structură hiperfină — zecimi de milionimi de eV (adică miimi de cm^{-1}). Observarea directă a tranzițiilor dintre nivelele vecine de structură magnetică se efectuează cu ajutorul metodelor radiospectroscopice ale rezonanței magnetice. În domeniile vizibil și ultraviolet se studiază despicarea liniilor spectrale în cîmp magnetic : efectul (sau fenomenul) Zeeman. Efectul Zeeman se observă și în domeniul microundelor, pentru linii de rotație.

Astăzi termenul de „efect Zeeman" se folosește de obicei și în cazul despicării nivelelor de energie și nu numai atunci cînd este vorba de despicarea liniilor spectrale. Ținînd seama de acest fapt, nivelele de structură magnetică poartă denumirea de nivele de despicare Zeeman sau, pur și simplu, nivele Zeeman.

7. Nivelele de energie ce se obțin cu ocazia despicării nivelelor de energie ale atomilor liberi și ale moleculelor într-un cîmp electric exterior, *nivele de structură electrică*. Se despică atît nivelele electronice ale atomilor și moleculelor, cît și nivelele de rotație ale moleculelor care au un moment electric dipolar. Valoarea despicării nivelelor electronice de energie în cîmpuri intense, de ordinul zecilor și sutelor de V/cm, atinge zecimi de miimi și miimi de eV (adică de la cîțiva pînă la zeci de cm^{-1}) ; valoarea despicării nivelelor de rotație în cîmpuri electrice de ordinul miilor de V/cm reprezintă milionimi de eV (adică sutimi de cm^{-1}). În domeniile vizibil și ultraviolet ale spectrului se observă o despicare a liniilor spectrale atomice în cîmp electric, corespunzătoare despicării nivelelor electronice de energie — efectul Stark.

Tot astfel ca în cazul efectului Zeeman, termenul de „efect Stark" se utilizează și pentru despicarea nivelelor de energie în cîmp electric, și anume nu numai sub acțiunea cîmpurilor exterioare, dar și a celor interioare, vorbindu-se de nivele de despicare Stark.

Despicarea nivelelor de rotație ale moleculelor dipolare în cîmp electric poate fi studiată direct prin metoda radiospectroscopică a rezonanței electrice. Această despicare poate fi de asemenea determinată pe calea studierii

despicării liniilor de rotație din spectrele de absorbție în microunde ale gazelor.

Am dat o caracteristică sumară a principalelor tipuri de nivele de energie ale atomilor și moleculelor. Datorită diversității acestor tipuri, se poate obține o structură destul de complicată a nivelelor, mai ales în cazul moleculelor. În același timp, nu totdeauna putem să separăm diversele tipuri de mișcare și să raportăm nivelele la un anumit tip. Sînt posibile tipuri speciale de despicare ca urmare a interacțiunii diverselor tipuri de mișcare.

Nivelele de energie ale atomilor și moleculelor concrete, structura acestor nivele și tranzițiile dintre ele vor fi discutate amănunțit în capitolele respective, consacrate spectroscopiei atomice (partea a II-a) și moleculare (partea a III-a).

§ 1.6. SCURTĂ PRIVIRE ISTORICĂ ASUPRA DEZVOLTĂRII SPECTROSCOPIEI ATOMICE ȘI MOLECULARE

Dezvoltarea spectroscopiei poate fi împărțită în două perioade : prima de la descompunerea în spectru a luminii albe, efectuată de Newton în 1666 [1], pînă la introducerea în spectroscopie de către Bohr în 1913 a concepțiilor cuantice, și a doua din 1913 pînă în zilele noastre. În prima perioadă, spectroscopia s-a dezvoltat în primul rînd ca o știință empirică și nu s-a scos în evidență legătura dintre spectre și structura particulelor constitutive ale substanței, atomi și molecule ; în a doua perioadă, spectroscopia a căpătat o bază teoretică, sub forma teoriei cuantice, și a devenit un puternic instrument de studiu al structurii materiei.

Fiecare dintre aceste perioade se poate împărți în diverse etape.

Prima etapă de dezvoltare a spectroscopiei, care începe de la descoperirea lui Newton, se întinde din 1666 și pînă la începutul secolului al XIX-lea. Newton observa spectrul continuu de emisie al Soarelui și al altor izvoare de lumină ; alți savanți, printre care și Lomonosov, au urmărit de asemenea spectrele continue de emisie în domeniul vizibil ; chiar la sfîrșitul secolului al XVIII-lea au fost descoperite mai întîi radiațiile infraroșii, iar imediat după aceea și cele ultraviolete ; în felul acesta, domeniul cercetărilor spectrale a fost lărgit. Totuși, spectrele discrete nu se cunoșteau încă.

Următoarea etapă de dezvoltare a spectroscopiei se caracterizează prin descoperirea și studierea spectrelor discrete de absorbție și emisie. În 1802 Wollaston [156] a observat pentru prima oară liniile întunecate din spectrul solar. El le-a interpretat însă ca fiind niște „granițe dintre culori". Principalul merit al descoperirii spectrelor discrete îi aparține lui Fraunhofer, care a descoperit în 1814 [157] multe sute de linii întunecate în spectrul solar, linii de absorbție, care au căpătat denumirea de linii Fraunhofer. El a notat liniile cele mai intense cu litere latine. Date asupra acestor linii sînt arătate în tabela 1.3. Lungimile de undă ale acestor linii au fost măsurate chiar de Fraunhofer însuși, care a utilizat în vederea studierii spec-

trelor, alături de prisme, și rețele de difracție. Fraunhofer a observat linii întunecate și în spectrele stelelor și ale planetelor; el a descoperit linii luminoase — linii de emisie — în spectrele flăcărilor și ale scînteilor. În particular, Fraunhofer a obținut în spectrele flăcărilor (cu ocazia introducerii în acestea a unor cristale de sare), în regiunea galbenă a spectrului, linia luminoasă a sodiului, care coincide cu linia întunecată D din spectrul solar. Imediat după Fraunhofer, o serie de savanți au cercetat spectrele de emisie și de absorbție ale diverselor izvoare de lumină, în special flăcări. Au fost găsite numeroase linii de emisie și de absorbție și s-a făcut atribuirea lor diverselor substanțe.

Tabela 1.3

Linii Fraunhofer mai intense

Notația liniei	Lungimea de undă Å	Elementul	Notația liniei	Lungimea de undă Å	Elementul
			F	4861,33	H (H_β)
B	6869,96	O	G'	4340,47	H (H_γ)
C	6562,82	H (H_α)	G	4307,91	Fe
D_1	5895,92	Na		4307,74	Ca
D_2	5889,95	Na	g	4226,73	Ca
E_2	5269,54	Fe	h	4101,74	H (H_δ)
b_1	5183,62	Mg	H	3968,47	Ca
b_2	5172,70	Mg	K	3933,67	Ca
b_4	5167,49	Fe	L	3820,43	Fe
	5167,34	Mg			

Începutul noii etape în dezvoltarea spectroscopiei l-a constituit găsirea în 1859 de către Kirchhoff a relației dintre puterea de emisie și de absorbție a corpurilor [159], care a căpătat denumirea de legea lui Kirchhoff. Pe această bază, Kirchhoff și Bunsen au descoperit [160] și au dezvoltat analiza spectrală, care a dat rezultate strălucite, mai ales în domeniul astrofizicii. Cu ajutorul analizei spectrale s-a constatat pentru prima oară că este posibilă stabilirea compoziției corpurilor cerești. Într-o jumătate de secol, din 1859 pînă în 1913, a fost studiat un foarte mare număr de spectre aparținînd celor mai variate substanțe: spectre de linii care s-au constatat că aparțin atomilor și spectre de bande care s-au constatat că se datoresc moleculelor. Cu ajutorul analizei spectrale a fost descoperită o serie întreagă de noi elemente. Au fost întocmite tabele cuprinzătoare de linii spectrale pentru majoritatea elementelor; dezvoltarea tehnicii spectroscopice a permis să se obțină date destul de precise pentru lungimile de undă ale liniilor observate și să se rezolve linii foarte apropiate între ele.

O importanță deosebită a avut-o stabilirea regularităților în dispunerea liniilor în spectrele atomice. În spectrele hidrogenului și ale metalelor alcaline au fost descoperite serii spectrale. În 1885 Balmer a arătat [161] că lungimile de undă a 13 linii din seria spectrală a hidrogenului, observate deosebit de clar în spectrele unor anumite stele, pot fi descrise cu o foarte

mare precizie cu ajutorul unei formule generale; ulterior această serie a căpătat denumirea de serie Balmer.

În forma inițială, formula lui Balmer se scria $\lambda = \frac{a n^2}{n^2 - 4}$, unde a este o constantă, iar $n = 3, 4, 5, \ldots$ pentru termenii consecutivi ai seriei; ea coincide cu formula (1.8) dacă în ultima se ia $\nu = \frac{1}{\lambda}$, $R = \frac{4}{a}$, $n_1 = 2$ și $n_2 = n = 3, 4, 5, \ldots$

Rydberg [164] a stabilit formulele pentru principalele serii spectrale ale metalelor alcaline, reușind să reprezinte numerele de undă ale liniilor spectrale ca o diferență de doi termeni spectrali (vezi p. 24) de forma $T_1 = \frac{R}{(n_1 + a_1)^2}$ și $T_2 = \frac{R}{(n_2 + a_2)^2}$, unde n_1 și n_2 sînt niște numere întregi, iar a_1 și a_2 niște constante, diferite pentru serii diferite (pentru hidrogen $a_1 = a_2 = 0$) *.

O serie întreagă de formule pentru serii spectrale aparținînd diverselor elemente a fost găsită de Kayser, Runge și Paschen [165]. Pornind de la posibilitatea reprezentării tuturor numerelor de undă ale tuturor liniilor seriilor unui anumit element sub forma de diferență a doi termeni spectrali, Ritz a reușit în 1908 să formuleze principiul de intercombinație. Totuși, sensul fizic al acestui principiu (tot astfel ca și natura termenilor spectrali și a formulelor seriilor spectrale) a fost lămurit abia mai tîrziu de către Bohr, pe baza legilor cuantice a căror consecință directă acesta îl constituie (vezi p. 21).

Paralel cu stabilirea regularităților din spectrele atomice a avut loc și stabilirea regularităților în spectrele moleculare. Delandres [162] și alți cercetători au găsit formule care determină așezarea bandelor în spectrele moleculare și poziția liniilor în care aceste bande pot fi rezolvate dacă dispersia este suficientă.

Spre sfîrșitul primei perioade a dezvoltării spectroscopiei, cînd aceasta a acumulat un material empiric uriaș asupra spectrelor, au fost obținute succese deosebit de remarcabile în diverse domenii ale fizicii, înrudite cu spectroscopia.

Pe baza teoriei electromagnetice a luminii a lui Maxwell, creată de acesta în perioada 1860—1865, s-a arătat că lumina reprezintă o radiație electromagnetică și au fost descoperite undele radio, adică radiații electromagnetice cu o lungime de undă mare. Descoperirea radiațiilor Roentgen și gama a lărgit domeniul radiațiilor cunoscute înspre regiunea lungimilor de undă mici. Pe baza teoriei electronice, creată la sfîrșitul secolului al XIX-lea, a fost lămurită esența fenomenului de dispersie a undelor electromagnetice în substanță și s-a dat teoria dispersiei normale și anomale. Cercetările lui Rojdestvenski asupra dispersiei anomale [171] au confirmat această teorie. Pornind de la concepțiile teoriei electronice, Lorentz, a explicat fenomenul de despicare a liniilor spectrale în cîmp magnetic (în

* Amănunte vezi la p. 261.

cazul cel mai simplu de despicare a liniei în trei componente, vezi p. 451), fenomen descoperit în 1896 de către Zeeman [167].

În afara proprietăților ondulatorii ale radiației electromagnetice au fost descoperite și proprietățile corpusculare ale acesteia. În 1900 Planck a formulat pentru prima oară ipoteza cuantelor de radiație, iar în 1905 Einstein a dezvoltat-o, interpretînd cuantele ca niște particule de lumină (fotoni).

Descoperirea de către Mendeleev în 1869 a legii periodicității elementelor chimice a dat un puternic imbold cercetărilor de structură a materiei. Problema structurii atomului a fost pusă în mod concret. Fenomenul de radioactivitate, descoperit în 1896 de către Becquerel, combinat cu rezultatele cercetărilor asupra proprietăților electronilor l-a condus pe Rutherford în 1919, pe baza experiențelor de împrăștiere a particulelor alfa pe atomi, la modelul atomic ce-i poartă numele și care constă din nucleu și electroni.

Prima etapă de dezvoltare a spectroscopiei după 1913, bazată pe concepții cuantice, este legată de teoria lui Bohr [175], pregătită de dezvoltarea anterioară a spectroscopiei și a domeniilor fizice conexe cu ea. Pornind de la modelul nuclear al atomului elaborat de Rutherford și folosind două postulate cuantice fundamentale cu privire la existența stărilor staționare și a tranzițiilor radiative dintre ele (vezi § 1.1), fapt care contrazicea legile mecanicii clasice și ale electrodinamicii clasice, Bohr a reușit să explice esența regularităților din spectrele atomice și principiul de intercombinație.

Pentru cazul cel mai simplu al atomului de hidrogen — un sistem format din nucleu (proton) și un electron —, Bohr a determinat valorile posibile ale energiei stărilor staționare și a obținut formula generală (1.8) pentru seriile spectrale ale atomului de hidrogen. Cu această ocazie, Bohr a fost nevoit să introducă un postulat suplimentar : regula de cuantificare pentru orbite circulare, care constă în aceea că în mișcarea pe o orbită circulară momentul cinetic al electronului este $M_{\varphi} = n\frac{h}{2\pi}$ ($n = 1, 2, 3, \ldots$), adică este un multiplu întreg al constantei lui Planck h, împărțit prin 2π.

Regula de cuantificare a fost o condiție artificială care se impunea mișcării electronului în atom, mișcare urmărită de Bohr în conformitate cu legile mecanicii clasice. Este drept că la regulile de cuantificare se putea ajunge din analiza corespondenței dintre teoriile clasică și cuantică pentru valori mari ale numerelor cuantice n (pe baza *principiului de corespondență*), însă principala contradicție dintre teoria lui Bohr și electrodinamica clasică nu se înlătura prin aceasta : electronul, mișcîndu-se accelerat în interiorul atomului după legile mecanicii clasice, ar fi trebuit să emită în mod continuu energie, iar frecvența radiației respective ar fi trebuit să fie egală cu frecvența de rotație a electronului pe orbita circulară din jurul nucleului. De aceea teoria lui Bohr, deși reprezenta un uriaș pas făcut înainte în dezvoltarea teoriei atomului și constituia începutul unei noi perioade în dezvoltarea spectroscopiei, nu a fost consecventă și dădea doar un model care, deși

foarte intuitiv, era apriori limitat și cu deficiențe principiale*. În cazul folosirii concepțiilor intuitive ale lui Bohr asupra mișcării electronilor în atomi și molecule după anumite orbite (lucru pe care îl vom face cu ocazia expunerii unora dintre probleme), trebuie avut în vedere caracterul restrîns și insuficient al acestor concepții.

Toate cele spuse mai sus se referă la *forma concretă* a teoriei lui Bohr, legată de regulile de cuantificare, însă nu contrazice de loc valabilitatea celor două postulate fundamentale, actualmente perfect fundamentate atît experimental, cît și teoretic (vezi § 1.1).

De la început, teoria lui Bohr a obținut succese remarcabile în interpretarea materialului spectroscopic experimental și în relevarea sensului fizic al formulelor diverselor serii. În afară de explicarea principiului de intercombinație și a seriilor spectrale ale atomului de hidrogen, Bohr a arătat că seriile spectrale descoperite de Pickering [168] și Fowler [173] de tipul (1.8), însă cu numere cuantice semiîntregi, care se atribuiau atomului de hidrogen, aparțin de fapt atomului ionizat de heliu (vezi p. 198).

Pe baza teoriei lui Bohr au căpătat o explicare naturală regularitățile din spectrele Roentgen discrete, stabilite de Moseley în perioada 1913—1914 [176], regularități condiționate de tranzițiile dintre nivelele de energie corespunzătoare păturilor electronice interioare ale atomilor.

Imediat după spectrul hidrogenului, Sommerfeld [10, 178], Rojdestvenski [184] și alții au explicat spectrele atomilor metalelor alcaline și ale altor atomi mai complicați. Aceste cercetări au condus în perioada 1922—1925 pe Landé [17], Hund [12], Russell [192] și pe alți cercetători la elaborarea sistematicii spectrelor complicate, încheindu-se cu descoperirea în 1925 a spinului electronic de către Uhlenbek și Goudsmit [190].

Sistematica spectrelor atomice s-a dezvoltat în strînsă legătură cu explicarea regularităților din sistemul periodic al elementelor al lui Mendeleev, explicare dată de Bohr pe baza teoriei lui asupra atomului [185]; aceste regularități s-au constatat a fi condiționate de completarea păturilor electronice ale atomului cu un anumit număr de electroni. Numărul electronilor din păturile complete a fost stabilit definitiv în baza principiului lui Pauli, formulat în 1925 [191].

Paralel cu elaborarea sistematicii și interpretării spectrelor atomice, au fost explicate, pe baza teoriei lui Bohr, și regularitățile fundamentale ale celor mai simple spectre moleculare, în primul rînd spectrele moleculelor biatomice (Schwarzschild [180], Kratzer [188] și alții).

O dată cu remarcabilele succese ale teoriei lui Bohr au fost relevate și punctele ei slabe. Ea nu a putut explica o serie de particularități mai fine ale spectrelor, multe formule ale teoriei s-au dovedit a fi numai aproximative, intensitățile din spectre se obțineau numai în baza principiului de

* Teoria lui Bohr nu poate fi considerată ca o teorie valabilă în primă aproximație, cum ar fi, de exemplu, mecanica clasică în comparație cu mecanica teoriei relativității (mecanica clasică este aproximativ valabilă pentru viteze de mișcare v mici în comparație cu viteza luminii c, adică pentru $v/c \ll 1$). Mecanica clasică și electrodinamica clasică sînt principial inaplicabile la mișcarea din interiorul sistemelor microscopice, cum ar fi, de exemplu, atomii. Aceste sisteme trebuie studiate pe baza mecanicii cuantice și a electrodinamcii cuantice.

corespondență. Noua etapă de dezvoltare a spectroscopiei este legată de crearea, în perioada 1924—1926, a mecanicii cuantice.

Fiind o teorie microscopică consecventă a atomilor și moleculelor, mecanica cuantică oferă explicarea în principiu a tuturor regularităților de bază din spectroscopia atomică și moleculară. Cele mai simple sisteme, cum ar fi atomul de hidrogen și atomul de heliu, molecula de hidrogen și ionul respectiv, au putut fi calculate complet cu ajutorul mecanicii cuantice, iar pentru sisteme mai complicate au fost elaborate metode aproximative de calcul. Totuși, importanța principală a mecanicii cuantice, ca bază teoretică a spectroscopiei, constă în aceea că ea conduce la un tablou fizic corect și permite să se dea o caracteristică completă a stărilor cuantice ale atomilor și moleculelor. O importanță considerabilă pentru spectroscopie o au rezultatele la care conduce și electrodinamica cuantică, elaborată imediat după mecanica cuantică. Ea explică legile de radiație ale sistemelor atomice și permite în același timp calcularea unor efecte destul de fine, puse în evidență prin metode spectroscopice în ultimii ani, cum ar fi deplasarea nivelelor (vezi § 6.6) și anomalia momentului magnetic al electronului (vezi § 14.7).

Dezvoltarea spectroscopiei începînd din 1926 se caracterizează printr-un volum din ce în ce mai mare al cercetărilor. S-au lărgit considerabil posibilitățile experimentale ale spectroscopiei. Pentru spectroscopia moleculară a avut o mare importanță descoperirea în 1928 simultan și independent de către Raman în India și Mandelstam și Landsberg în U.R.S.S. a efectului Raman [195], [196].

Deosebit de fructuoase s-au constatat a fi metodele radiospectroscopice de cercetare: metoda rezonanței magnetice în fascicule moleculare, elaborată de Rabi și colaboratorii săi, metoda absorbției microundelor, metodele de rezonanță magnetică în corpuri solide și lichide, bazate pe fenomenul de rezonanță paramagnetică descoperit de Zavoiski în 1944, și altele. O deosebită importanță o au metodele radiospectroscopice pentru studiul nivelelor de structură hiperfină. S-a dezvoltat considerabil tehnica cercetărilor spectroscopice și în domeniul optic al spectrului.

Practic este imposibil să se dea o cît de sumară trecere în revistă a numeroaselor lucrări spectroscopice efectuate începînd din 1926. Rezultatele unora dintre cele mai importante se expun în capitolele respective din acest volum; tot acolo se dau scurte informări cu caracter istoric.

2

Caracteristicile fundamentale ale nivelelor de energie

§ 2.1. NIVELE DE ENERGIE NEDEGENERATE ȘI DEGENERATE

În acest capitol vom analiza caracteristicile generale ale nivelelor de energie și cele ale stărilor staționare ale sistemelor atomice corespunzătoare lor. O caracteristică completă a stărilor staționare este dată de mecanica cuantică și, în consecință, atît în capitolul de față, cît și în cele ce vor urma ne vom baza pe ipotezele și rezultatele mecanicii cuantice. Nu vom analiza aici metodele mecanicii cuantice ca atare, deoarece expunerea lor poate fi găsită în manuale și în monografii corespunzătoare.

O expunere elementară a mecanicii cuantice poate fi găsită în lucrarea lui Spolski *Fizica atomică* [129]. Poate fi recomandată lucrarea de mecanică cuantică a lui Shiff [132] și manualul de fizică teoretică al lui Kompaneeț [125], în care se dă o expunere rezumativă a mecanicii cuantice. Pentru cititorii cu o anumită pregătire pot fi recomandate cursurile de mecanică cuantică ale lui Blohințev [130] sau Landau și Lifșiț [131]. Rezolvarea completă a numeroase probleme concrete de mecanică cuantică poate fi găsită în monografiile lui Sommerfeld [136] și Bethe și Salpeter [134].

Noțiunea de nivel de energie este legată de constanța energiei sistemului atomic în stări staționare, și de aceea principala caracteristică a unui nivel de energie este valoarea energiei.

Unei anumite valori date a energiei îi poate corespunde fie o anumită stare staționară bine determinată, fie mai multe stări staționare (două sau mai multe), care diferă între ele prin anumite proprietăți. Urmînd terminologia unanim recunoscută, în cazul în care avem de-a face cu o stare staționară cu o valoare dată a energiei, vom numi nivelul de energie *nedegenerat*; dimpotrivă, dacă există o serie de asemenea stări, cărora le corespunde o singură valoare a energiei, nivelul de energie se numește *degenerat*, iar stările respective — degenerate. Numărul diverselor stări independente ale sistemului atomic cu aceeași valoare E_i a energiei poartă denumirea de *grad de degenerescență*. Gradul de degenerescență este egal cu unitatea pentru nivele nedegenerate și mai mare decît unitatea pentru nivele degenerate.

Un exemplu de sistem cu nivele de energie nedegenerate îl constituie un sistem cu un singur grad de libertate, care efectuează oscilații armonice în jurul poziției de echilibru: oscilatorul armonic liniar. În prima aproximație, drept un asemenea oscilator poate fi considerată molecula bi-

atomică, în care nucleele vibrează unul față de celălalt, de-a lungul axei moleculei, în jurul unei anumite poziții de echilibru. În conformitate cu mecanica cuantică, în cazul unui oscilator armonic liniar se obțin nivele de energie nedegenerate echidistante. Fiecărei valori a energiei oscilatorului — energiei de vibrație — îi corespunde o anumită stare perfect determinată (vezi p. 638).

Drept exemplu de sistem cu nivele de energie degenerate poate fi dat electronul care se mișcă sub acțiunea forțelor electrice în lipsa unor interacțiuni magnetice, de exemplu electronul din atomul de hidrogen și din ionul moleculei de hidrogen H_2^+ sau electronul în cîmpul electric al ionilor unei rețele cristaline *. Datorită existenței spinului electronic (moment propriu), nivelele de energie ale electronului se constată a fi dublu degenerate.

În mod intuitiv, acest lucru se explică prin aceea că spinul electronului, în ipoteza existenței unei direcții preferențiale, se poate orienta în două feluri: de-a lungul acestei direcții (paralel) și în sens invers (antiparalel)**. În cîmpul electric, energia electronului nu depinde de orientarea spinului, și de aceea valorii date a energiei îi corespund două stări, care se deosebesc prin orientarea spinului. În spectroscopie, această dublă degenerare joacă un rol foarte important. De ea se leagă faptul că pentru completarea păturilor electronice ale atomilor și moleculelor este totdeauna necesar un număr par de electroni (vezi mai jos p. 238 și 944).

Deosebirea importantă dintre nivelele degenerate și cele nedegenerate constă în aceea că, în cazul existenței unor interacțiuni suplimentare, primele se pot despica: valorile energiei pentru nivelele inițial degenerate se constată a fi diferite și degenerarea dispare, sau, cum se spune, *se ridică degenerarea*.

De exemplu, în cazul electronului pe care l-am discutat mai sus, electron care se mișcă sub acțiunea forțelor electrice, dubla degenerare se ridică o dată cu aplicarea unui cîmp magnetic exterior***. Direcția cîmpului magnetic reprezintă o direcție preferențială de-a lungul căreia se orientează spinul electronului, iar energia electronului depinde de faptul dacă spinul este orientat paralel sau antiparalel cu cîmpul, dat fiind că cîmpul magnetic acționează asupra momentului propriu al electronului. În felul acesta, stărilor cu o orientare paralelă și antiparalelă a spinului le corespund nivele de energie diferite.

Gradul de degenerescență constituie o caracteristică destul de importantă a nivelelor de energie. În particular, în cazul unui echilibru termic, în conformitate cu legile fizicii statistice, populațiile nivelelor sînt proporțio-

---

* Dacă neglijăm în primul caz interacțiunile magnetice ale momentului magnetic al electronului cu mișcarea orbitală, iar în al doilea caz interacțiunile magnetice ale electronilor între ei.

** Posibilitatea orientării este condiționată de cuantificarea proiecției momentului propriu al electronului; vezi p. 56.

*** Deocamdată considerăm că nivelele de energie ale electronului sînt numai dublu degenerate. Gradul de degenerescență inițial poate fi însă și mai mare decît doi, deoarece la degenerarea condiționată de spinul electronului se poate adăuga și degenerarea condiționată de alte cauze. Numeroase exemple de acest fel vor fi analizate în cele ce urmează.

nale cu gradele de degenerescență. Gradul de degenerescență poartă de aceea denumirea de *pondere statistică* (sau pur și simplu pondere) a nivelului. Această mărime se notează convențional cu g.

Caracterizînd, pe baza mecanicii cuantice, un sistem atomic cu ajutorul funcției de undă ψ („funcția psi"), care depinde de coordonate, gradul de degenerescență este determinat de numărul g de funcții independente corespunzătoare valorii date a energiei E_k și care sînt soluțiile ecuației undelor

$$\hat{H}\psi = E\psi, \tag{2.1}$$

unde $\hat{H}$ este operatorul energiei, iar E valorile posibile ale energiei (valorile proprii ale operatorului energiei). Un nivel de energie este nedegenerat dacă pentru $E=E_k$ ecuația (2.1) admite *o singură soluție* $\psi = \psi_k$ $(g = 1)$ și degenerat, avînd un grad de degenerescență g, dacă pentru $E = E_k$ ecuația (2.1) are *g soluții independente* $\psi_{k1}, \psi_{k2}, \ldots, \psi_{kg} (g \geqslant 2)$. Menționăm că în ultimul caz în alegerea soluțiilor independente există o anumită situație arbitrară: valorii E_k a energiei îi corespund nu numai g stări descrise de funcțiile $\psi_{k\alpha}$ $(\alpha = 1, 2, 3, \ldots, g)$, ci și oricare stări care reprezintă o superpoziție a acestora și care sînt descrise cu ajutorul unor funcții — combinații liniare ale funcțiilor $\psi_{k\alpha}$. De aceea în locul celor g funcții independente $\psi_{k\alpha}$ putem alege alte g funcții independente

$$\psi_{k\beta} = \sum_{\alpha=1}^{g} C_{\beta\alpha}\,\psi_{k\alpha} \quad (\beta = 1, 2, 3, \ldots, g), \tag{2.2}$$

unde $C_{\beta\alpha}$ sînt niște coeficienți constanți *.

Degenerarea nivelelor de energie este legată, de regulă, de *proprietățile de simetrie* ale sistemului atomic dat; ridicarea degenerării este legată de modificarea simetriei sistemului; o problemă importantă cu privire la proprietățile simetriei va fi discutată mai tîrziu (vezi cap. 3).

§ 2.2. VALORILE MĂRIMILOR FIZICE ÎN STĂRI STAȚIONARE

Toate mărimile fizice corespunzătoare stării sistemului atomic cu o anumită energie, adică stării staționare, pot fi împărțite, conform mecanicii cuantice, în două categorii. Unele dintre ele pot avea *anumite* valori în această stare, iar altele nu le pot avea. Pentru ultimele se poate determina doar probabilitatea diverselor valori în starea considerată; pentru moment, asemenea mărimi nu ne vor interesa. În cazul mărimilor care au anumite valori în starea staționară, cunoașterea acestor valori oferă o importantă caracteristică a nivelului de energie corespunzător. Pentru un sistem liber (de exemplu pentru un atom sau o moleculă de gaz suficient de rarefiat), în afară de energie, anumite valori determinate are și mărimea momentului cinetic. Însă spre deosebire de mecanica clasică, conform căreia putem cunoaște simultan toate cele trei proiecții ale momentului cinetic pe trei axe perpendiculare între ele, în mecanica cuantică nu pot avea simultan valori determinate două proiecții oarecare ale momentului cinetic. Totuși, nici nu e nevoie să se cunoască valorile tuturor celor trei proiecții. Pentru carac-

---

* De obicei ei respectă condiția ca funcțiile $\psi_{k\alpha}$ să fie ortogonale între ele și normate, ca și funcțiile inițiale $\psi_{k\beta}$; vezi, de exemplu, [130].

4 — c. 168

terizarea completă a unui sistem atomic, conform mecanicii cuantice, este suficient să cunoaștem numai valorile tuturor acelor mărimi independente între ele care pot avea simultan valori bine determinate. Numărul unor asemenea mărimi este egal cu numărul gradelor de libertate ale sistemului. În felul acesta, caracterizarea completă a unui sistem cu r grade de libertate se obține prin cunoașterea valorilor a r mărimi fizice care au proprietatea că pot avea simultan valori bine determinate; la considerarea stărilor staționare, una dintre mărimile de acest gen este energia sistemului*.

Valori bine determinate pot avea simultan mărimile fizice ai căror operatori $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \ldots$ sînt *comutabili* între ei (vezi, de exemplu ,[129], vol. 2, şi [130]). Pentru asemenea mărimi putem găsi funcţii de undă ψ *comune* care să fie funcţii proprii pentru toţi operatorii comutabili între ei:

$$\hat{A}\psi = a\psi, \quad \hat{B}\psi = b\psi, \quad \hat{C}\psi = c\psi, \ldots \tag{2.3}$$

Aici $a, b, c, \ldots$ sînt valori proprii ale operatorilor $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \ldots$, adică valori posibile ale mărimilor fizice cărora le corespund aceşti operatori.

Pentru un sistem liber comută între ei operatorul energiei $\hat{H}$, operatorul patratului momentului cinetic $\hat{\mathbf{M}}_p^2$ şi operatorul oricărei proiecţii a momentului cinetic, de exemplu cel al proiecţiei după axa z, $\hat{M}_{pz}$; conform cu (2.3), avem

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad \hat{\mathbf{M}}_p^2\psi = M_p^2\psi, \quad \hat{\mathbf{M}}_{pz}\psi = M_{pz}\psi, \tag{2.4}$$

unde E, M_p, M_{pz} reprezintă valorile posibile ale energiei, momentului cinetic ** şi proiecţiei acestuia pe axa z. Funcţiile de undă ψ caracterizează stările unui sistem liber cu anumite valori ale celor trei mărimi fizice analizate.

Să discutăm drept exemplu atomul de hidrogen. Mișcarea electronului față de nucleu („mișcarea orbitală") este determinată cu ajutorul a trei coordonate independente, și acestei mișcări îi corespund trei grade de libertate. Pentru caracterizarea stării unui atom liber de hidrogen fără luarea în considerare a spinului electronului, este necesară cunoașterea a trei mărimi independente ***. Asemenea mărimi sînt energia E a atomului, momentul cinetic $M_p^{(orb)}$ față de nucleu (momentul orbital) și una dintre proiecțiile acestui moment; se ia, de obicei, proiecția $M_{pz}^{(orb)}$ după axa z.

Luarea în considerare a spinului electronului înseamnă introducerea celui de-al patrulea grad de libertate; cea de-a patra mărime corespunzătoare, care are anumite valori concomitent cu E, $M_p^{(orb)}$ și $M_{pz}^{(orb)}$, este proiecția $M_{pz}^{(spin)}$ a momentului cinetic propriu al electronului (momentul de

* Proprietatea enunțată a unui sistem cu r grade de libertate este o proprietate generală și s-ar fi putut alege un astfel de grup de mărimi în care să nu intre energia; atunci energia nu ar fi avut o valoare determinată și starea ar fi fost *nestaționară*, adică ar fi variat în timp.

** Fiind un vector, al cărui pătrat poate avea anumite valori.

*** Dacă nu se ia în considerare mișcarea centrului de greutate. Această mișcare, căreia îi corespund încă trei grade de libertate, se consideră separat (în mecanica cuantică se procedează ca și în cea clasică) și nu intră deocamdată în preocupările noastre.

spin) pe axa z *. Cunoașterea valorilor celor patru mărimi, E, $M_p^{(orb)}$, $M_{pz}^{(orb)}$ și $M_{pz}^{(spin)}$, caracterizează complet stările atomului de hidrogen **.

Un alt exemplu, de altfel trivial, îl constituie sistemele cu un singur grad de libertate, din categoria cărora face parte în particular oscilatorul armonic liniar. În acest caz, starea se caracterizează complet prin cunoașterea unei singure mărimi fizice, și anume a energiei.

Valorile posibile ale mărimilor care caracterizează starea staționară se găsesc prin rezolvarea problemei de mecanică cuantică în cazul sistemului considerat. Pentru energie, valorile posibile se constată a fi discrete : energia se cuantifică, dacă mișcarea în sistem este finită, adică din punct de vedere clasic se produce într-un spațiu limitat, cum ar fi, de exemplu, mișcarea legată a electronului în atomul de hidrogen; valorile se constată a fi continue : energia nu se cuantifică dacă mișcarea în sistem este infinită, adică din punct de vedere clasic are loc într-un spațiu nelimitat, cum ar fi, de exemplu, mișcarea electronului în cazul atomului de hidrogen ionizat, cînd electronul se poate îndepărta la infinit (vezi p. 22). Momentele cinetice și proiecțiile lor (avînd o valoare determinată) se cuantifică totdeauna : valorile lor posibile se constată a fi totdeauna discrete (amănunte vezi în § 2.3). Este esențial faptul că cuantificarea tuturor mărimilor care pot avea anumite valori, și anume discrete, se obține prin rezolvarea problemei de mecanică cuantică în mod automat, fără introducerea unor condiții suplimentare ***.

Ca urmare a cuantificării, valorile posibile ale diverselor mărimi fizice corespunzătoare unor sisteme atomice concrete se exprimă prin numere cuantice, întregi sau semiîntregi, care formează o succesiune finită sau infinită. Caracterizarea nivelelor de energie cu ajutorul numerelor cuantice constituie una dintre bazele sistematicii spectrelor atomilor și moleculelor. De exemplu, pentru atomul de hidrogen, principala caracteristică a nivelelor sale de energie este numărul cuantic principal n, care determină prin intermediul formulei (1.5) valorile discrete posibile ale energiei; fiecare linie din spectru se caracterizează prin cunoașterea numerelor cuantice n_1 și n_2 ale nivelelor ce se combină (vezi (1.8) și figura 1.2).

§ 2.3. CUANTIFICAREA MOMENTELOR CINETICE ȘI A PROIECȚIILOR LOR

În spectroscopie, un rol deosebit de important îl joacă cuantificarea momentelor cinetice și a proiecțiilor lor.

* Acest lucru este valabil dacă neglijăm interacțiunea magnetică a spinului cu mișcarea electronului în jurul nucleului, mișcarea orbitală, căreia îi corespunde un moment magnetic orbital, vezi p. 64. În ceea ce privește valoarea $M_p^{(spin)}$ a momentului cinetic de spin, aceasta este perfect determinată și este aceeași pentru toate stările (vezi p. 55).

** Dacă ținem seama de momentul propriu numai al electronului și nu luăm în considerare momentul propriu (spinul) nucleului (pentru hidrogenul obișnuit, ușor, spinul protonului), căruia îi corespunde un al cincilea grad de libertate.

*** Spre deosebire de teoria lui Bohr, în care regulile de cuantificare se introduc sub forma unor condiții suplimentare, vezi p. 44.

Pentru un sistem liber se cuantifică pătratul $\mathbf{M}_p^2$ al vectorului momentului cinetic $\mathbf{M}_p$. El ia valori discrete perfect determinate, respectînd legea de cuantificare la care ajunge mecanica cuantică:

$$\mathbf{M}_p^2 = \hbar^2 J(J+1), \tag{2.5}$$

unde $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$ este constanta lui Planck împărțită la 2π *, iar J un număr cuantic ale cărui valori posibile sînt egale cu numerele întregi și semiîntregi consecutive:

$$J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \ldots \tag{2.6}$$

Pentru sisteme atomice concrete, valorile J sînt fie întregi, fie semiîntregi, în funcție de numărul și de proprietățile particulelor din sistem.

Pentru a ne exprima mai concis, de multe ori momentul cinetic îl vom denumi *moment mecanic* **. O asemenea terminologie este deosebit de comodă mai ales datorită faptului că alături de momentele cinetice sîntem nevoiți să ne ocupăm și de momentele magnetice (vezi § 2.5).

Formula (2.5) determină valoarea pătratului vectorului momentului mecanic; prin urmare, valoarea absolută a acestui vector este

$$|\mathbf{M}_p| = \sqrt{|\mathbf{M}_p|^2} = \hbar\sqrt{J(J+1)}, \tag{2.7}$$

ceea ce, pentru valori mari ale lui J care depășesc cu mult unitatea, dă

$$|\mathbf{M}_p| \approx \hbar J \quad (J \gg 1). \tag{2.8}$$

În cele ce urmează, vorbind despre vectori ai momentelor cinetice, vom înțelege niște vectori ai mărimii $\hbar J$. Lungimea $\mathbf{M}_p$ a unui asemenea vector este proporțională cu valoarea numărului cuantic corespunzător.

O dată cu valoarea momentului mecanic se cuantifică și proiecția lui M_{pz} după direcția aleasă, pe care o vom lua drept axă z și o vom denumi direcție preferențială.

Pentru un sistem liber, această direcție este arbitrară. Ea poate fi și preferențială din punct de vedere fizic, de exemplu în cazul unui cîmp magnetic sau electric omogen, însă în acest caz cuantificarea valorii momentului mecanic însuși nu se va respecta decît în cazul unui cîmp infinit mic.

Legea de cuantificare a proiecției momentului mecanic este de forma

$$M_{pz} = \hbar m_J, \tag{2.9}$$

* În ultima vreme se notează de multe ori prin h (mai ales în lucrările de mecanică cuantică, vezi, de exemplu, [130] și [131]) și i se spune constantă Planck mărimii notate în (2.5) prin $\hbar$ (h barat); în acest caz, energia fotonului se scrie sub forma $\hbar\omega$, unde ω este frecvența circulară a oscilațiilor ($\omega = 2\pi\nu$). În spectroscopie însă se obișnuește să se scrie energia fotonului sub forma $h\nu$, unde ν este frecvența obișnuită a oscilațiilor, adică mărimea inversă perioadei T a oscilațiilor; vom păstra notația h și denumirea „constantă Planck" pentru constanta care intră în legea fundamentală (1.2) ($h = 6{,}625 \cdot 10^{-27}$ erg·s). În notațiile noastre, energia fotonului $h\nu = \dfrac{h}{2\pi} \cdot 2\pi\nu = \hbar\omega$.

** Acesta mai este denumit moment al impulsului sau moment unghiular.

unde m_J este *numărul cuantic magnetic* *, care pentru un J dat ia $2J+1$ valori, de la J pînă la $-J$, valori care diferă între ele cu unitatea,

$$m_J = J,\ J-1,\ \ldots,\ -J+1,\ -J. \tag{2.10}$$

După cum J este întreg sau semiîntreg, m_J este întreg sau semiîntreg, iar numărul $2J+1$ de valori posibile ale lui m_J pentru o valoare dată a lui J este impar sau par. De exemplu, pentru $J = 3$, mărimea m_J poate avea 7 valori: $m_J = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$, iar pentru $J = 5/2$, 6 valori: $m_J = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$.

Momentele mecanice și proiecțiile lor se exprimă foarte comod în unități $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$, în conformitate cu formulele (2.5) și (2.9). În cazul măsurării lui în aceste unități naturale, vom nota vectorul momentului mecanic prin aceeași literă ca și numărul cuantic, în cazul nostru cu $\mathbf{J}$, iar proiecția acestui vector cu aceeași literă avînd drept indice z, în cazul nostru J_z. Atunci (2.5) și (2.9) se scriu sub forma

$$\mathbf{J}^2 = J(J+1) \qquad \left(J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots\right) \tag{2.11}$$

și

$$J_z = m_J \qquad (m_J = J,\ J-1,\ \ldots,\ -J). \tag{2.12}$$

Ținînd seama de (2.7), valoarea absolută a momentului mecanic este

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}, \tag{2.13}$$

ceea ce pentru valori mari ale lui J dă

$$|\mathbf{J}| \approx J \quad (J \gg 1). \tag{2.14}$$

Am putea spune că vectorul $\mathbf{J}$, avînd o lungime J, se orientează față de direcția preferențială în $2J+1$ moduri, dînd proiecții cuprinse între J și $-J$ și care diferă între ele cu unitatea (fig. 2.1). În această situație, valoarea maximă posibilă a proiecției este J, adică chiar lungimea vectorului, în timp ce, conform formulei riguroase de mecanică cuantică (2.14), valoarea maximă posibilă a proiecției lui J este mai mică decît mărimea $\sqrt{J(J+1)}$ și coincide cu aceasta doar pentru $J \to \infty$. Cu toate acestea, la rezolvarea multor probleme putem utiliza reprezentările intuitive și considera vectorii de lungime J, înlocuind pe $\mathbf{J}^2$ prin $J(J+1)$ doar în formulele finale; rezultatul obținut va fi corect.

Posibilitatea existenței doar a unor anumite orientări ale momentelor mecanice — cuantificarea în spațiu — constituie una dintre deosebirile dintre mecanica cuantică și cea clasică, deosebire care joacă un important rol în spectroscopie. Este destul de important faptul că pentru un sistem

* Termenul de „magnetic" este legat de rolul acestui număr cuantic la cuantificarea energiei sistemelor ce se găsesc într-un cîmp magnetic exterior.

liber, dată fiind alegerea arbitrară a direcției preferențiale, energia nu trebuie să depindă de valoarea proiecției momentului mecanic, și de aceea pentru un nivel de energie cu o valoare dată a lui J are totdeauna loc o degenerare cu un grad de degenerescență $2J + 1$. Cu alte cuvinte, ponderea statistică a nivelului cu o valoare dată J este

$$g_J = 2J + 1. \quad (2.15)$$

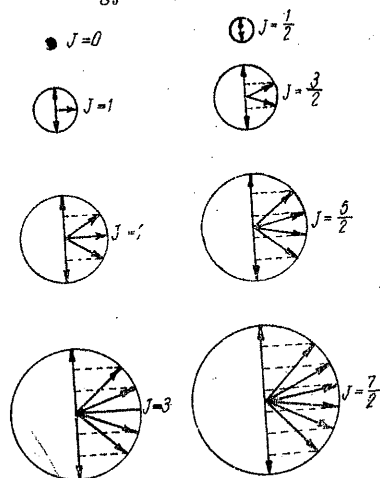


Fig. 2.1 — Proiecțiile momentului cinetic.

Trebuie menționat că în general energia depinde de mărimea momentului mecanic, determinată de valoarea numărului cuantic J.

O excepție o constituie nivelele de energie ale atomului de hidrogen: în formula (1.5) nu intră numerele cuantice care determină valorile momentelor mecanice. În cazul momentului orbital $\mathbf{M}_p^{(orb)}$, aceasta se datorește caracterului coulombian al cîmpului, iar în cazul momentului total $\mathbf{M}_p = \mathbf{M}_p^{(orb)} + \mathbf{M}_p^{(spin)}$ aceasta are loc doar aproximativ dacă neglijăm interacțiunile magnetice. La luarea în considerare a interacțiunii magnetice dintre momentul orbital și cel de spin (vezi § 6.5), în formula (1.5) se obține o corecție, care depinde de valoarea momentului mecanic total al atomului.

În formulele fundamentale (2.11) și (2.12) sînt conținute regulile de cuantificare pentru orice tipuri de momente ale impulsului, atît pentru particule elementare izolate, cît și pentru sisteme formate din acestea. În studiul stărilor sistemelor atomice vom întîlni următoarele tipuri principale ale momentelor cinetice.

1. Momentul cinetic $\mathbf{M}_p^{(orb)} = \hbar \mathbf{l}$ al electronului din atom față de nucleu — momentul mecanic orbital al electronului.

2. Momentul cinetic propriu al electronului $\mathbf{M}_p^{(spin)} = \hbar \mathbf{s}$ — momentul mecanic de spin al electronului.

3. Momentul cinetic propriu al nucleului $\mathbf{M}_p^{(nucl)} = \hbar \mathbf{I}$ — momentul mecanic de spin al nucleului.

4. Momentul cinetic de rotație al moleculei $\mathbf{M}_p^{(rot)} = \hbar \mathbf{R}$ — momentul mecanic de rotație al moleculei.

În tabela 2.1 sînt date formulele pentru cuantificarea momentelor mecanice.

Este important de subliniat faptul că teoria cuantică generală a momentelor cinetice conduce la *orice* valori *întregi și semiîntregi* ale numărului cuantic J și că pentru tipurile concrete de momente se constată a fi posibile doar o parte din valorile acestui număr. Pentru momentele legate conform reprezentărilor intuitive de mișcarea de rotație a particulelor după anumite traiectorii (momentul orbital al electronului $\mathbf{l}$, momentul de rotație al moleculei $\mathbf{R}$), sînt posibile doar valorile întregi ale numerelor cuantice corespunzătoare. *Numărul cuantic azimutal* (sau orbital) l *și numărul cuantic de rotație* R iau valori întregi consecutive începînd cu zero.

Pentru momentele proprii (interne) ale particulelor — momente de spin, legate din punct de vedere intuitiv de rotația particulei însăși în jurul axei sale — sînt posibile atît valori întregi ,cît și semiîntregi ale numerelor

Tabela 2.1

Cuantificarea momentelor mecanice și a proiecțiilor lor

Tipul momentului	Pătratul momentului mecanic		Proiecția momentului mecanic		
	legea de cuantificare	valorile numerelor cuantice	legea de cuantificare	valorile numerelor cuantice	numărul de valori
Momentul unui sistem arbitrar $\mathbf{M}_p = \hbar \mathbf{J}$	$\mathbf{J}^2 = J(J+1)$	$J = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \ldots$	$J_z = m_J$	$m_J = J, J-1, \ldots, -J$	$2J+1$
Momentul orbital al electronului $\mathbf{M}_p^{(orb)} = \hbar \mathbf{l}$	$\mathbf{l}^2 = l(l+1)$	$l = 0, 1, 2 \ldots$	$l_z = m_l$	$m_l = l, l-1, \ldots, -l$	$2l+1$
Momentul de spin al electronului $\mathbf{M}_p^{(spin)} = \hbar \mathbf{s}$	$\mathbf{s}^2 = s(s+1)$	$s = \frac{1}{2}$	$s_z = m_s$	$m_s = 1/2, -1/2$	2
Momentul de spin al nucleului $\mathbf{M}_p^{(nucl)} = \hbar \mathbf{I}$	$\mathbf{I}^2 = I(I+1)$	$I = 0$ $I = 1/2$ $I = 1$ $I = 3/2$ . . .	$I_z = m_I$	$m_I = 0$ $m_I = 1/2, -1/2$ $m_I = 1, 0, -1$ $m_I = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$	1 2 3 4 . . .
Momentul de rotație al moleculei $\mathbf{M}_p^{(rot)} = \hbar \mathbf{R}$	$\mathbf{R}^2 = R(R+1)$	$R = 0, 1, 2, \ldots$	$R_z = m_R$	$m_R = R, R-1, \ldots, -R$	$2R+1$

cuantice corespunzătoare. Cu această ocazie, fiecare particulă elementară
se caracterizează printr-o anumită valoare bine determinată, întreagă sau
semiîntreagă, a numărului cuantic care determină mărimea momentului
mecanic propriu. *Numărul cuantic de spin* al electronului (spinul electro-
nului) $s = 1/2$ și este, în felul acesta, semiîntreg.

Menționăm că mărimea momentului mecanic al electronului este $\sqrt{s(s+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2}$.
Atunci cînd se vorbește despre electron că are spinul 1/2, se are în vedere valoarea numărului
cuantic $s = 1/2$.

Nucleul se caracterizează și el printr-o anumită valoare a *numărului*
cuantic nuclear de spin I (spinul nucleului), întreg sau semiîntreg *.

Cuantificarea proiecțiilor și numărul valorilor lor posibile se determină
pe baza regulilor generale. În particular, în cazul electronului, numărul
cuantic magnetic de spin (de multe ori denumit pur și simplu număr cuantic
de spin) capătă două valori egale în valoare absolută, însă opuse ca semn
și corespunzînd unei orientări paralele ($m_s = 1/2$) și antiparalele ($m_s =$
$= -1/2$) a spinului (vezi mai înainte, p. 48).

În mecanica cuantică, deducerea legilor de cuantificare a momentelor mecanice și a
proiecțiilor lor se reduce la găsirea valorilor proprii ale operatorilor pătratului momentului mecanic
și ale proiecției acestui moment. În conformitate cu (2.4) și luînd $\hat{\mathbf{M}}_p^2 = \hbar^2 \hat{J}^2$ și $\hat{M}_{pz} = \hbar \hat{J}_z$,
avem ecuațiile

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \psi = a^2 \psi, \quad \hat{J}_z \psi = b\psi, \tag{2.16}$$

care servesc pentru găsirea valorilor proprii $a^2 = \frac{M_p^2}{\hbar^2}$ și $b = \frac{M_{pz}}{\hbar}$ ale operatorilor $\hat{\mathbf{J}}^2$ și $\hat{J}_z$.

Aplicînd relațiile de comutare pentru operatorii $\hat{J}^2$ și $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$, $\hat{J}_z$ (operatorii proiecțiilor
momentului mecanic $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$, $\hat{J}_z$ nu comută între ei, însă comută cu operatorul $\hat{\mathbf{J}}^2$), putem
determina pe a^2 și b (vezi, de exemplu, [131]); valorile lor sînt $a^2 = J(J+1)$, unde $J = 0$,
1/2, 1, 3/2, ..., și $b = m_J$, unde $m_J = J, J-1, \ldots, -J$, adică se obțin formulele fundamen-
tale (2.11) și (2.12), în care pentru numerele cuantice sînt posibile atît valori întregi, cît și
semiîntregi.

În cazul de față nu se utilizează forma concretă a funcției ψ. Dacă operatorii $\hat{\mathbf{J}}^2$ și
$\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$, $\hat{J}_z$ se exprimă direct prin intermediul coordonatelor unghiulare care caracterizează rotația
și dacă se pune condiția ca funcțiile de undă să fie funcții univoce ale acestor coordonate, atunci
la rezolvarea ecuațiilor (2.16) se obțin valorile întregi ale numerelor cuantice J și m_J. Aceasta
are loc în cazul mișcării orbitale a electronului și în cazul mișcării de rotație a moleculei;
pentru caracterizarea mișcării, în primul caz putem introduce unghiurile θ și φ într-un sistem
de coordonate sferice, în cel de-al doilea caz unghiurile lui Euler φ, ϑ, ψ. Pentru momentele
cinetice de spin, asemenea coordonate nu pot fi deduse; trebuie introduse coordonate de spin
speciale, iar numerele cuantice nu sînt în mod obligatoriu întregi. În conformitate cu for-
mulele generale (2.11) și (2.12) de cuantificare a momentelor mecanice, numerele cuantice
pot fi atît întregi, cît și semiîntregi. În ultimul caz, condițiile de univocitate ale funcțiilor
de undă nu sînt satisfăcute; aceste funcții pot avea două valori.

* Este vorba de un nucleu ce se găsește într-o stare bine determinată, de regulă neexci-
tată. Diverselor stări ale unui nucleu dat le pot corespunde diverse valori ale spinului, însă
totdeauna semiîntregi. Amănunte în legătură cu spinul nucleului vezi în capitolul 16.

Putem să deducem cu ușurință legea de cuantificare a proiecției momentului mecanic
și să arătăm în același timp că numerelor cuantice semiîntregi le corespund funcții de undă
cu dublu semn. Pentru aceasta este suficient să rezolvăm cea de-a doua ecuație (2.16). Opera-
torul proiecției momentului mecanic după axa z (operatorul unei rotații infinit de mici în jurul
axei z) este, după cum se știe, de forma

$$\hat{M}_{pz} = \hbar \hat{J}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \varphi}, \tag{2.17}$$

unde φ este o coordonată unghiulară care caracterizează rotația în jurul axei z. Obținem astfel
ecuația

$$\hat{J}_z \psi(\varphi) = \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial \varphi}\psi(\varphi) = b\psi(\varphi). \tag{2.18}$$

Soluția ei este funcția $\psi(\varphi) = \psi_0 e^{ib\varphi}$ (unde ψ_0 nu depinde de φ), din a cărei condiție de univoci-
tate, $\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)$ rezultă că $e^{ib(\varphi+2\pi)} = e^{ib\varphi} e^{2\pi i b} = e^{ib\varphi}$, adică $e^{2\pi i b} = \cos 2\pi b +$
$+ i \sin 2\pi b = 1$. De aici $b = m$, unde m este un număr întreg oarecare, pozitiv sau negativ.
Obținem astfel legea de cuantificare (2.12) cu valori întregi ale numărului cuantic magnetic
$m = m_J$. Dacă m este întreg, atunci și J este întreg.

Numerele cuantice semiîntregi se pot obține dacă admitem că funcția $\psi(\varphi)$ poate avea
două semne: $\psi(\varphi + 2\pi) = -\psi(\varphi)$, $\psi(\varphi + 4\pi) = \psi(\varphi)$. În acest caz, $e^{2\pi i b} = \cos 2\pi b +$
$+ i \sin 2\pi b = -1$, $b = m$, unde m este un număr semiîntreg oarecare, pozitiv sau negativ. Valo-
rilor semiîntregi ale lui m le corespund valori semiîntregi ale lui J. În cele din urmă avem

$$\hat{J}_z \psi(\varphi) = m\psi(\varphi), \tag{2.19}$$

unde

$$\psi(\varphi) = \psi_0 e^{im\varphi} \tag{2.20}$$

cu m întreg pentru funcția $\psi(\varphi)$ cu un singur semn și cu m semiîntreg pentru funcția $\psi(\varphi)$ cu
dublu semn.

§ 2.4. COMPUNEREA MOMENTELOR CINETICE

Numai în cele mai simple cazuri pentru caracterizarea stării unui
sistem atomic este suficient să cunoaștem doar valoarea momentului cinetic.
De regulă, putem caracteriza sistemul dînd valorile unei serii de momente
mecanice ale diverselor părți constituente ale sistemului, valori care se
compun, obținîndu-se momentul mecanic total al sistemului, considerat
în ansamblu. Din această cauză, prezintă importanță legea de compunere a
momentelor cinetice. Mecanica cuantică ne conduce la o lege simplă și
generală de compunere a momentelor.

Ea constă în următoarele. Dacă două părți ale unui sistem se carac-
terizează prin momentele mecanice $\mathbf{J}_1$ și $\mathbf{J}_2$, valorile pătratelor cărora sînt
determinate de numerele cuantice J_1 și J_2, atunci valoarea pătratului $\mathbf{J}^2$ a
momentului mecanic total $\mathbf{J}$ al sistemului se determină cu ajutorul numă-
rului cuantic J, ale cărui valori succesive diferă între ele cu unitatea și
variază de la suma $J_1 + J_2$ pînă la diferența $|J_1 - J_2|$.

În felul acesta, dacă

$$\mathbf{J}_1^2 = J_1(J_1 + 1) \tag{2.21}$$

și

$$\mathbf{J}_2^2 = J_2(J_2 + 1), \tag{2.22}$$

unde J_1 și J_2 sînt dați, atunci

$$\mathbf{J}^2 = (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2 = J(J + 1), \tag{2.23}$$

unde

$$J = J_1 + J_2, \quad J_1 + J_2 - 1, \ldots, |J_1 - J_2|. \tag{2.24}$$

Pentru $J_1 \geqslant J_2$ obținem $2J_2 + 1$ valori cuprinse între

$$J_1 + J_2 \text{ și } J_1 - J_2,$$

iar pentru $J_1 \leqslant J_2$ obținem $2J_1 + 1$ valori cuprinse între

$$J_1 + J_2 = J_2 + J_1 \text{ și } J_2 - J_1.$$

Legea cuantică de compunere a momentelor are un sens destul de intuitiv. Compunînd vectorii de lungime J_1 și J_2, obținem, dacă ei sînt orientați în același sens, suma lor — un vector de lungime $J_1 + J_2$; dacă sînt orientați în sensuri opuse, diferența lor — un vector de lungime $|J_1 - J_2|$; în cazul în care ei formează un anumit unghi, se obține un vector de lungime intermediară. Acest lucru este ilustrat pentru cîteva cazuri concrete în figura 2.2. Deosebirea față de legea obișnuită de compunere vectorială a momentelor cinetice, valabilă în mecanica clasică, constă în aceea că valorile momentului total se cuantifică și diferă între ele cu unitatea. Altfel vorbind, în cazul compunerii vectoriale, momentele nu pot forma unghiuri arbitrare, ci numai unghiuri de o anumită valoare. Este esențial de asemenea faptul că momentele pot fi atît paralele, cît și antiparalele. Dacă mărimea unuia dintre momentele ce se compun, să zicem J_2, este 1/2 (fig. 2.2 *d*), atunci $J = J_1 + 1/2$, $J_1 - 1/2$ și se obțin numai două orientări ale momentelor $\mathbf{J}_1$ și $\mathbf{J}_2$: paralelă și antiparalelă. Dacă momentele ce se compun au aceeași mărime (fig. 2.2 *a*), atunci valoarea minimă a lui J este nulă, cu alte cuvinte în cazul unei orientări antiparalele a momentelor suma acestora este un moment egal cu zero. În cazul particular $J_1 = J_2 = 1/2$, care are loc la compunerea momentelor de spin a doi electroni, $J = 1, 0$, adică în cazul unei orientări paralele, se obține un moment egal cu unitatea, iar în cazul unei orientări antiparalele un moment nul.

Variația lungimii vectorului total de la sumă și pînă la diferență se obține, bineînțeles, numai atunci cînd lungimile vectorilor se consideră egale (sau proporționale) cu numerele cuantice. Conform formulelor riguroase (2.21), (2.22), (2.23), aceste lungimi sînt egale, respectiv, cu

$$\sqrt{J_1(J_1 + 1)}, \quad \sqrt{J_2(J_2 + 1)}, \quad \sqrt{J(J + 1)},$$

iar pentru $J = J_1 \pm J_2$ $(J_1 \geqslant J_2)$

$$\sqrt{J_1(J_1 + 1)} \pm \sqrt{J_2(J_2 + 1)} \neq \sqrt{(J_1 \pm J_2)(J_1 \pm J_2 + 1)}. \tag{2.25}$$

Numai atunci cînd J_1, J_2 și J sînt mult mai mari decît unitatea (vezi (2.14)), relația (2.25) devine o egalitate. Dacă $J_1 = J_2$, $J = J_1 - J_2 = 0$, atunci *pentru orice valoare a lui* J_1 are loc egalitatea

$$\sqrt{J_1(J_1 + 1)} - \sqrt{J_2(J_2 + 1)} = \sqrt{(J_1 - J_2)(J_1 - J_2 + 1)} = 0. \tag{2.26}$$

Din formula (2.24) se vede dintr-o dată că în cazul în care se compun două momente, amîndouă caracterizate prin numere cuantice întregi sau semiîntregi J_1 și J_2, se obține un moment pentru care numărul cuantic J este *întreg*. Dacă J_1 este întreg, iar J_2 semiîntreg sau invers, se obține un moment pentru care numărul cuantic J este *semiîntreg*.

Dacă se face compunerea a mai mult de două momente, ceea ce se poate ușor realiza prin aplicarea repetată a formulelor (2.21)–(2.24), atunci, în cazul unui număr par de momente cu numere cuantice semiîntregi, se obține un moment total cu J întreg, iar în cazul unui număr impar de asemenea momente se obține un moment total cu J semiîntreg. În particular, la compunerea momentelor de spin a doi sau patru electroni (în general a unui număr par de electroni), momentul total se obține întreg, iar la compunerea momentelor de spin a trei sau cinci electroni (în general a unui număr impar de electroni) momentul total se obține semiîntreg.

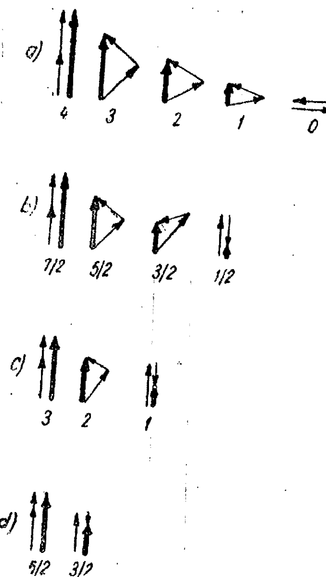


Fig. 2.2. — Compunerea momentelor cinetice: *a*) $2 + 2$; *b*) $2 + \frac{3}{2}$; *c*) $2 + 1$; *d*) $2 + \frac{1}{2}$.

Prezintă interes problema numărului de stări independente, corespunzătoare valorilor inițiale J_1 și J_2 și a valorilor ce se obțin J. Unei valori date J_1 a momentului $\mathbf{J}_1$ îi corespund $2J_1 + 1$ stări care diferă prin valorile

$$m_{J_1} = m_1 = J_1, \quad J_1 - 1, \ldots, -J_1 \tag{2.27}$$

ale proiecției J_{1z} a acestui moment. În mod analog, unei valori date J_2 a momentului $\mathbf{J}_2$ îi corespund $2J_2 + 1$ stări care diferă prin valorile

$$m_{J_2} = m_2 = J_2, \; J_2 - 1, \ldots, -J_2 \tag{2.28}$$

ale proiecției J_{2z}.

Numărul total al diverselor stări corespunzătoare diferitelor perechi de valori m_1, m_2 este

$$(2J_1 + 1)(2J_2 + 1). \tag{2.29}$$

Valorii J a momentului total $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ îi corespund $2J + 1$ stări care diferă prin valorile

$$m_J = m = J, \; J - 1, \ldots, -J \tag{2.30}$$

ale proiecției J_z. În conformitate cu formula (2.24) obținem

$$\left.\begin{array}{lll} \text{pentru } J = J_1 + J_2 & 2(J_1 + J_2) + 1 & \text{stări} \\ \text{pentru } J = J_1 + J_2 - 1 & 2(J_1 + J_2 - 1) + 1 & \text{stări} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \\ \text{pentru } J = |J_1 - J_2| & 2|J_1 - J_2| + 1 & \text{stări} \end{array}\right\} \quad (2.31)$$

Numărul total al stărilor sistemului, adică suma numerelor (2.31), este $(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)$, ceea ce coincide cu (2.29) și în felul acesta nu se modifică la trecerea de la un sistem format din două părți independente, caracterizate prin numerele cuantice date J_1 și J_2, la un sistem unic, caracterizat prin numărul cuantic J care variază de la $J_1 + J_2$ la $|J_1 - J_2|$.

Mărimile $2J_1 + 1$ și $2J_2 + 1$ definesc gradele de degenerescență ale nivelelor de energie E_{J_1} și E_{J_2} ale părților sistemului. Dacă nu ținem seama de interacțiunea dintre părți, atunci, la formarea unui sistem unic, acesta va avea o energie

$$E = E_{J_1} + E_{J_2}, \quad (2.32)$$

care nu depinde de numărul cuantic J, iar gradul de degenerescență, conform relației (2.29), va fi $(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)$. Dacă ținem seama de interacțiunea dintre diversele părți ale sistemului, atunci fiecărei valori J îi va corespunde energia sa E_J, adică nivelul de energie (2.32) se va despica în $2J_2 + 1$ (pentru $J_1 \geqslant J_2$) sau în $2J_1 + 1$ (pentru $J_1 \leqslant J_2$) de nivele distincte. Gradele de degenerescență ale acestor nivele sînt determinate cu ajutorul numerelor (2.31).

De exemplu, pentru $J_1 = 2$ și $J_2 = 3/2$ avem $(2.2 + 1) \cdot (3/2 \cdot 2 + 1) = 5 \cdot 4 = 20$ de stări. Momentul total se caracterizează cu ajutorul valorilor $J = 7/2,\ 5/2,\ 3/2,\ 1/2$ (vezi fig. 2.2, b), cărora le corespund $2J + 1 = 8, 6, 4, 2$ stări, adică de asemenea 20 de stări. În virtutea interacțiunii, nivelul cu un grad de degenerescență 20 se despică în patru nivele, avînd gradele de degenerescență cuprinse între 8 și 2.

Trebuie avut în vedere că caracterizarea diverselor părți ale sistemului cu ajutorul numerelor cuantice este riguroasă numai în cazul unei interacțiuni infinit de mici între părți. Totuși și în cazul unei interacțiuni mici o asemenea caracterizare poate avea loc cu o aproximație suficient de bună; în același timp, unificarea a două părți într-un sistem unic este reală, ea neavînd un caracter pur formal; în cazul existenței interacțiunii dintre părți avem de-a face cu un caz care prezintă interes din punct de vedere fizic. În cazul unei interacțiuni puternice, caracterizarea diverselor părți din sistem cu ajutorul numerelor cuantice își pierde sensul, însă chiar și în acest caz considerarea sistemului ca fiind format din două părți caracterizate prin anumite numere cuantice poate fi folosită pentru determinarea proprietăților sistemului luat în ansamblu, calculul numărului de nivele posibile și a gradelor lor de degenerescență.

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, în cazul descrierii părților sistemului și a sistemului în ansamblu, legii cuantice de compunere a momentelor îi corespunde o trecere de la funcțiile de undă inițiale la niște combinații liniare ale acestora și care corespund unei aceleiași valori a proiecției $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ a momentului total $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$.

Părțile sistemului care nu interacționează între ele se caracterizează cu ajutorul funcțiilor de undă $\psi_{J_1 m_1}$ ($m_1 = J_1, J_1 - 1, \ldots, -J_1$) și $\psi_{J_2 m_2}$ ($m_2 = J_2, J_2 - 1, \ldots, -J_2$), care reprezintă funcțiile proprii ale operatorilor $\hat{J}_{1z}$ și $\hat{J}_{2z}$,

$$\hat{J}_{1z} \psi_{J_1 m_1} = m_1 \psi_{J_1 m_1}, \quad \hat{J}_{2z} \psi_{J_2 m_2} = m_2 \psi_{J_2 m_2} \quad (2.33)$$

Putem construi $(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)$ funcții

$$\psi_{J_1 m_1;\, J_2 m_2} = \psi_{J_1 m_1} \psi_{J_2 m_2}, \quad (2.34)$$

dintre care fiecare corespunde faptului că părțile sistemului se găsesc în anumite stări cu numerele cuantice J_1, m_1 și J_2, m_2. Funcția (2.34) este o funcție proprie a operatorului $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$ și corespunde valorii proprii

$$m = m_1 + m_2. \quad (2.35)$$

Într-adevăr, ținînd seama de (2.33), avem

$$\hat{J}_z \psi_{J_1 m_1;\, J_2 m_2} = (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) \psi_{J_1 m_1} \psi_{J_2 m_2} = \psi_{J_2 m_2} \hat{J}_{1z} \psi_{J_1 m_1} + \psi_{J_1 m_1} \hat{J}_{2z} \psi_{J_2 m_2} \quad (2.36)$$
$$= (m_1 + m_2) \psi_{J_1 m_1} \psi_{J_2 m_2} = (m_1 + m_2) \psi_{J_1 m_1;\, J_2 m_2}.$$

În felul acesta, în starea (2.34), proiecția momentului total este $m_1 + m_2$. Trecerii la stările sistemului total cu numerele cuantice J, m îi corespunde formarea de combinații liniare ale funcțiilor (2.34) referitoare la o aceeași valoare $m_1 + m_2$ a proiecției momentului total

$$\psi_{Jm} = \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ (m_1 + m_2 = m)}} C^{Jm}_{m_1 m_2} \psi_{J_1 m_1} \psi_{J_2 m_2} \quad (2.37)$$

cu coeficienții $C^{Jm}_{m_1 m_2}$, perfect determinați, diferiți de zero doar pentru $m_1 + m_2 = m$, care pot fi găsiți cu ajutorul metodelor teoriei grupurilor (vezi p. 95).

Numărul total de funcții (2.37) este $(2J_1 + 1) \cdot (2J_2 + 1)$.

În cazul existenței unei interacțiuni între părțile sistemului, energia depinde de numărul cuantic J; în acest caz, funcțiile ψ_{Jm} sînt funcții regulate în aproximația de ordin zero.

Analiza valorilor m_1, m_2 și m ale proiecțiilor momentelor permite să se obțină un șir de valori posibile ale numărului cuantic J pentru valori date ale numerelor cuantice J_1 și J_2 după *metoda compunerii proiecțiilor*, fără să se aplice *metoda de compunere vectorială*, descrisă la începutul acestui paragraf.

Tabela 2.2

Compunerea proiecțiilor a două momente cinetice

m_2 \ m_1	J_1	$J_1 - 1$	...	$-J_1 + 2J_2$	$-J_1 + 2J_2 - 1$	...	$-J_1 + 1$	$-J_1$
J_2	$J_1 + J_2$	$J_1 + J_2 - 1$	...	$-J_1 + 3J_2$	$-J_1 + 3J_2 - 1$	...	$-J_1 + J_2 + 1$	$-J_1 + J_2$
$J_2 - 1$	$J_1 + J_2 - 1$	$J_1 + J_2 - 2$	...	$-J_1 + 3J_2 - 1$	$-J_1 + 3J_2 - 2$	...	$-J_1 + J_2$	$-J_1 + J_2 - 1$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$-J_2 + 1$	$J_1 - J_2 + 1$	$J_1 - J_2$	...	$-J_1 + J_2 + 1$	$-J_1 + J_2$	⋮	$-J_1 - J_2 + 2$	$-J_1 - J_2 + 1$
$-J_2$	$J_1 - J_2$	$J_1 - J_2 - 1$	...	$-J_1 + J_2$	$-J_1 + J_2 - 1$	⋮	$-J_1 - J_2 + 1$	$-J_1 - J_2$
Ansamblu de valori	$(J_1 - J_2)$				$(J_1 - J_2 + 1)$	...	$(J_1 + J_2 - 1)$	$(J_1 + J_2)$

Conform reprezentărilor intuitive, momentul magnetic, ca și cel mecanic, se poate orienta în $2J + 1$ moduri.

Dacă momentul mecanic se exprimă în unități $\hbar$ în conformitate cu formula $\mathbf{M}_p = \hbar \mathbf{J}$ (vezi p. 52), atunci relațiile (2.41) – (2.43) capătă forma

$$\mu = \gamma\hbar\mathbf{J}\,;\; \mu^2 = \gamma^2\hbar^2\mathbf{J}^2 \pm \gamma^2\hbar^2 J(J+1)\,;\; \mu_z = \gamma\hbar J_z = \gamma\hbar m_J\,. \tag{2.44}$$

Factorul $\gamma\hbar$ care intervine în aceste expresii are dimensiunea unui moment magnetic (erg/gauss) și mărimea lui determină ordinul de mărime al momentului magnetic și al proiecției acestuia, deoarece J și J_z au o valoare de ordinul unității.

Pentru momentele magnetice electronice, pe de o parte, și pentru momentele magnetice nucleare și de rotație, pe de altă parte, $\gamma\hbar$ are ordine de mărime diferite.

Pentru momentul orbital $\mathbf{M}_p^{(orb)} = \hbar\mathbf{l}$ al electronului

$$\gamma_l = \frac{\mu_l}{M_p^{(orb)}} = -\frac{e}{2m_e c}, \tag{2.45}$$

unde m_e este masa electronului *, iar mărimea

$$\mu_B = -\gamma_l\hbar = \frac{e\hbar}{2m_e c} = \frac{eh}{4\pi m_e c} \tag{2.46}$$

reprezintă unitatea naturală pentru măsurarea momentelor magnetice electronice, denumită *magnetonul lui Bohr*. Conform celor mai precise date, valoarea magnetonului lui Bohr este

$$\mu_B = (0{,}92731 \pm 0{,}00002)\cdot 10^{-20}\ \text{erg/gauss}. \tag{2.47}$$

În conformitate cu (2.44) și (2.46), momentul magnetic orbital este

$$\mu_l = \gamma_l\hbar\mathbf{l} = -\mu_B\mathbf{l}\,. \tag{2.48}$$

Semnul minus este legat de faptul că sarcina electronului este negativă (ea este $-e$, unde e este valoarea absolută a sarcinii elementare); raportul magnetomecanic este negativ, iar direcția momentului magnetic μ_l este opusă orientării momentului mecanic $\mathbf{l}$.

Raportul (2.45) se obține prin mijloace elementare, folosind reprezentările intuitive ale mișcării electronului în atom după o orbită circulară (fig. 2.3).

În cazul mișcării electronului cu viteza v după o orbită circulară de rază a, momentul lui cinetic este $M_p^{(orb)} = am_e v$. Pe de altă parte, momentul magnetic este egal cu produsul dintre curentul i, creat prin mișcarea electronului, și aria orbitei $S = \pi a^2$; dacă momentul magnetic se exprimă, ca de obicei, în unități electromagnetice, iar curentul în unități electrostatice, atunci $\mu_l = \frac{1}{c} iS$. Curentul i este egal cu produsul dintre sarcina electronului $-e$ și numărul de rotații ale electronului pe orbită în unitate de timp, $\frac{v}{2\pi a}$, prin urmare

$$\mu_l = -\frac{1}{c}\frac{ev}{2\pi a}\pi a^2 = -\frac{eva}{2c}. \tag{2.49}$$

De aici

$$\mu_l = -\frac{e}{2m_e c} am_e v = -\frac{e}{2m_e c} M_p^{(orb)}, \tag{2.50}$$

de unde se și obține relația (2.45).

Mecanica cuantică conduce la aceeași valoare pentru acest raport. Avem relația

$$\hat{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e c}\hat{\mathbf{M}}_p^{(orb)} = \frac{e\hbar}{2m_e c}\hat{\mathbf{l}} = \mu_B\hat{\mathbf{l}} \tag{2.51}$$

între operatorii momentelor magnetic și mecanic și o relație analogă între operatorii proiecțiilor lor

$$\hat{\mu}_{lz} = -\frac{e}{2m_e c}\hat{M}_{pz}^{(orb)} = -\frac{e\hbar}{2m_e c}\hat{l}_z = -\mu_B\hat{l}_z. \tag{2.52}$$

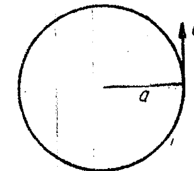


Fig. 2.3. — Mișcarea electronului după o orbită circulară, conform reprezentărilor intuitive.

Ținînd seama de legile de cuantificare ale momentului mecanic orbital (tabela 2.1, p. 55), cum și de (2.51) și (2.52), găsim imediat și legile de cuantificare ale momentului magnetic orbital

$$\left.\begin{aligned} &\hat{\mu}_l^2\psi = \mu_B^2\hat{l}^2\psi = \mu_B^2 l(l+1)\psi \\ \text{și}\quad &\hat{\mu}_{lz}\psi = -\mu_B\hat{l}_z\psi = -\mu_B m_l\psi\,. \end{aligned}\right\} \tag{2.53}$$

Pentru momentul de spin al electronului $\mathbf{M}_p^{(spin)} = \hbar\mathbf{s}$, raportul este

$$\gamma_s = \frac{\mu_s}{\mathbf{M}_p^{(spin)}} = -\frac{e}{m_e c} = 2\gamma_l\,, \tag{2.54}$$

adică este *de două ori mai mare* decît în cazul momentului orbital, și în felul acesta momentul magnetic de spin este

$$\mu_s = \gamma_s\hbar\mathbf{s} = -\frac{e\hbar}{m_e c}\mathbf{s} = -2\mu_B\mathbf{s}\,. \tag{2.55}$$

Menționăm că proiecția momentului magnetic de spin este (vezi tabela 2.1)

$$\mu_{sz} = -2\mu_B s_z = -2\mu_B m_s = \mp 2\mu_B\cdot\frac{1}{2} = \mp\mu_B \tag{2.56}$$

și că, din punct de vedere intuitiv, energia electronului are un moment magnetic egal în valoare absolută cu un magneton Bohr.

Deosebirea de la simplu la dublu dintre valorile γ_s și γ_l, stabilite pentru prima oară pe cale experimentală *, se bazează pe mecanica cuantică relativistă. Din ecuația ei fundamentală,

* Valoarea (2.45) se referă la mișcarea orbitală a electronului față de nucleul de masă infinită (vezi p. 197).

* În particular deosebirea care rezultă din experiența lui Einstein și de Haas, în care s-au măsurat simultan variațiile momentelor magnetic și mecanic la o bară magnetizată în timpul remagnetizării ei.

ecuația lui Dirac, rezultă automat existența spinului electronic ca un efect relativist, iar pentru raportul γ_s dintre momentul magnetic de spin și momentul mecanic de spin se obține o valoare (2.54) *exact de două ori* mai mare decît pentru raportul γ_l al momentelor orbitale corespunzătoare. La luarea în considerare a interacțiunii dintre electron și cîmpul electromagnetic, în conformitate cu electrodinamica cuantică se obține o abatere a raportului γ_s/γ_l de la valoarea 2 aproximativ cu 0,1%: *anomalia momentului magnetic al electronului* ($|\mu_{sz}| \neq \mu_B$), lucru ce se confirmă prin măsurători radiospectroscopice destul de precise (vezi p. 80).

Am analizat cazurile momentelor electronice pur orbital și pur de spin. În cazul general cînd momentul mecanic total al sistemului se obține în urma compunerii momentelor mecanice ale diverselor părți constituente, se compun și momentele magnetice corespunzătoare lor. În acest caz, raportul γ pentru momentele rezultante, magnetic și mecanic, poate avea valori diferite, în funcție de valorile lui γ pentru momentele ce se compun și în funcție de modul în care are loc compunerea. La compunerea momentelor electronice, orbitale și de spin, fapt care are loc în atomi și molecule, se obțin momente magnetice pentru care γ_s este de ordinul $\frac{e}{m_e c}$, iar valoarea momentelor înseși și a proiecțiilor lor — de ordinul de mărime al magnetonului lui Bohr μ_B. Din punct de vedere cantitativ, problema valorii momentelor magnetice electronice rezultante va fi reluată în § 14.3.

Valorile γ și μ ale momentelor nucleare și de rotație sînt mult mai mici decît cele corespunzătoare momentelor electronice. Ordinul de mărime corect pentru γ și μ în aceste cazuri se obține dacă în formulele (2.45) și (2.46) înlocuim masa electronică m_e prin masa nucleului, lucru ușor de înțeles din punct de vedere fizic, deoarece în locul mișcării electronilor are loc o mișcare mult mai lentă a nucleelor. Drept unitate de măsură a momentelor nucleare și de rotație se utilizează, prin analogie cu magnetonul lui Bohr (2.46), *magnetonul nuclear* *

$$\mu_{nucl} = \gamma_{nucl}\hbar = \frac{e\hbar}{2m_p c} = \frac{eh}{4\pi m_p c}, \tag{2.57}$$

în a cărui expresie, în locul masei electronului m_e, intervine masa protonului m_p $\left(\gamma_{nucl} = \frac{e}{2m_p c}\right)$. Valoarea magnetonului nuclear este de $m_p/m_e \approx 1836,5$ ori mai mică decît cea a magnetonului lui Bohr și conform celor mai precise măsurători, este

$$\mu_{nucl} = (0,505038 \pm 0,000018) \cdot 10^{-23} \text{ erg/gauss}. \tag{2.58}$$

Ordinul de mărime cel mai frecvent al momentelor magnetice nucleare este cuprins, de regulă, între zecimi și cîțiva magnetoni nucleari (pentru amănunte vezi cap. 16).

Ne-am putea aștepta ca prin analogie cu (2.54) să avem pentru momentul de spin al protonului $\gamma_p = \frac{\mu_p}{M_p^{(prot)}} = \frac{e}{m_p c} = 2\gamma_{nucl}$ și că, în mod corespunzător, protonul (avînd, ca și electronul, un spin 1/2, $s = 1/2$;

* Uneori se spune magneton Bohr electronic (2.46) și magneton Bohr nuclear (2.57).



$m_s = \pm 1/2$) să aibă un moment magnetic egal cu un magneton nuclear ($\mu_p = 2\mu_{nucl}\mathbf{I}$, $|\mu_{pz}| = \mu_{nucl}$, vezi (2.55) și (2.56)). În realitate însă, valoarea momentului magnetic al protonului este aproximativ de 2,8 ori mai mare (vezi (16.37)).

Ordinul de mărime obișnuit al momentelor magnetice de rotație este cel al sutimilor și zecimilor de magneton nuclear (în legătură cu momentele magnetice de rotație vezi § 19.8).

§ 2.6. PRECESIA ȘI INTERACȚIUNEA MOMENTELOR MAGNETICE

Cu ocazia analizei acțiunii cîmpului magnetic asupra sistemelor atomice cu un moment magnetic, cum și a problemei privind interacțiunile magnetice din interiorul sistemelor atomice, apar ca deosebit de fructuoase reprezentările intuitive asupra *precesiei momentelor magnetice în jurul direcției cîmpului magnetic.*

Din punct de vedere clasic, într-un cîmp magnetic omogen, momentul magnetic *efectuează o mișcare de precesie* în jurul direcției cîmpului se rotește uniform, păstrînd constant unghiul de înclinare ϑ față de direcția cîmpului (fig. 2.4). În baza teoriei clasice, viteza unghiulară $\boldsymbol{\omega}$ a unei asemenea mișcări este egală cu produsul dintre intensitatea cîmpului magnetic și raportul magnetomecanic

$$\boldsymbol{\omega} = -\frac{\mu}{M_p}\mathbf{H} = -\gamma\mathbf{H}. \tag{2.59}$$

În cazul unui γ pozitiv, viteza unghiulară a precesiei este orientată în sens opus față de cîmpul magnetic, iar în cazul unui γ negativ (în particular în cazul electronului, vezi (2.45) și (2.54)), de-a lungul acestui cîmp.

Raportul magnetomecanic γ, determinînd viteza unghiulară de rotație a momentului magnetic în jurul direcției cîmpului magnetic, se numește de asemenea raport *giromagnetic* *.

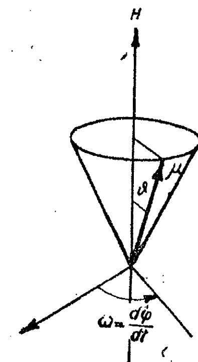


Fig. 2.4. — Precesia momentului magnetic într-un cîmp magnetic omogen.

Formula (2.59) poate fi dedusă în felul următor [264]. Conform legii de variație a momentului cinetic,

$$\frac{d\mathbf{M}_p}{dt} = \mathbf{M}_F, \tag{2.60}$$

unde $\mathbf{M}_F$ este momentul forței. Pentru un sistem liber, $\mathbf{M}_F = 0$ și momentul cinetic e constant; în felul acesta are loc legea de conservare

$$\mathbf{M}_p = \text{const}, \quad \frac{d\mathbf{M}_p}{dt} = 0. \tag{2.61}$$

* De la cuvîntul grecesc *ghiro* (γῦρος) „rotație".

Se conservă, de asemenea, și momentul magnetic $\boldsymbol{\mu}$ corespunzător.

Într-un cîmp magnetic $\mathbf{H}$, asupra sistemului cu moment magnetic $\boldsymbol{\mu}$ acționează momentul forței $[\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}]$, prin urmare

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{M}_p}{\mathrm{d}t} = [\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}]. \tag{2.62}$$

Exprimînd momentul magnetic prin cel mecanic în baza formulei (2.41), obținem

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{M}_p}{\mathrm{d}t} = [\gamma \mathbf{M}_p \mathbf{H}]. \tag{2.63}$$

Să introducem niște axe de coordonate *mobile* care se rotesc în jurul unei anumite direcții cu viteza unghiulară $\boldsymbol{\omega}$ (fig. 2.5). Conform binecunoscutei formule de transformare a vectorului cu ocazia trecerii de la axele fixe x, y, z la axele mobile $x', y', z' = z$ (vezi, de exemplu [126]),

$$\left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{M}_p}{\mathrm{d}t}\right)_{fix} = \left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{M}_p}{\mathrm{d}t}\right)_{rot} + [\boldsymbol{\omega}\, \mathbf{M}_p], \tag{2.64}$$

unde $\left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{M}_p}{\mathrm{d}t}\right)_{rot}$ este variația vectorului $\mathbf{M}_p$ față de axele mobile.

Din (2.63) și (2.64) rezultă

$$\left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{M}_p}{\mathrm{d}t}\right)_{rot} = [\gamma \mathbf{M}_p \mathbf{H}] - [\boldsymbol{\omega}\, \mathbf{M}_p]. \tag{2.65}$$

Aceasta se poate scrie sub forma

$$\left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{M}_p}{\mathrm{d}t}\right)_{rot} = \left[\gamma\, \mathbf{M}_p \left(\mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}\right)\right] = [\gamma\, \mathbf{M}_p\, \mathbf{H}_{ef}], \tag{2.66}$$

analogă cu (2.63), unde

$$\mathbf{H}_{ef} = \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \tag{2.67}$$

reprezintă cîmpul magnetic efectiv care acționează față de axele mobile ce se rotesc cu viteza unghiulară $\boldsymbol{\omega}$.

În lipsa cîmpului, momentul cinetic se conservă față de axele fixe; în prezența cîmpului, el se va conserva față de axele mobile *, pentru care cîmpul efectiv devine nul,

$$\mathbf{H}_{ef} = \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} = 0, \tag{2.68}$$

adică față de axele care se rotesc în jurul direcției cîmpului $\mathbf{H}$ cu viteza unghiulară

$$\boldsymbol{\omega} = -\gamma \mathbf{H}.$$

Fig. 2.5. — Introducerea unor axe de coordonate mobile.

O dată cu momentul mecanic $\mathbf{M}_p$ se conservă în valoare și direcție față de axele în rotație și momentul magnetic $\boldsymbol{\mu}$. Aceasta înseamnă că sistemul atomic se rotește cu viteza unghiulară $\boldsymbol{\omega} = -\gamma \mathbf{H}$ în jurul direcției cîmpului.

* Din cauza valorii mici a vitezei unghiulare $\boldsymbol{\omega}$, putem neglija deosebirea dintre $\mathbf{M}_p$ și $\mathbf{M}'_p$, unde $\mathbf{M}'_p$ este momentul cinetic față de axele mobile.

Acțiunea cîmpului magnetic asupra sistemului atomic cu moment magnetic $\boldsymbol{\mu}$ se reduce în felul acesta la mișcarea de precesie a sistemului în jurul direcției cîmpului magnetic și astfel se ajunge la formula (2.59).

Deducerea expusă mai sus este pur clasică, însă se poate arăta că aceleași rezultate se obțin și în cazul unei analize făcute prin prisma mecanicii cuantice [264], fapt care justifică aplicarea reprezentărilor intuitive ale precesiei momentelor magnetice la sisteme atomice.

Pentru momentul orbital al electronului, în conformitate cu (2.59) și (2.45), viteza unghiulară a precesiei este

$$\boldsymbol{\omega} = -\gamma_l \mathbf{H} = \frac{e\mathbf{H}}{2\, m_e c}, \tag{2.69}$$

ceea ce dă pentru frecvența precesiei $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ valoarea

$$\nu = \frac{eH}{4\pi m_e c}. \tag{2.70}$$

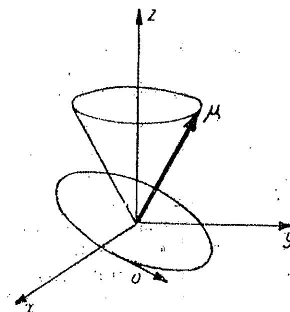


Fig. 2.6. — Precesia orbitei electronice.

Formula (2.69) reprezintă un caz particular al formulei generale (2.59). Am putea spune că are loc precesia momentului magnetic orbital și a orbitei perpendiculare față de acest moment magnetic (fig. 2.6), iar la mișcarea electronului pe această orbită se creează un moment magnetic (vezi p. 64). Această precesie este denumită precesie *Larmor*, iar frecvența (2.70) frecvență Larmor.

Pentru mișcarea electronului în cîmp magnetic se poate formula teorema lui Larmor (demonstrată de el în 1897 [166]). Conform acestei teoreme, acțiunea cîmpului magnetic asupra mișcării electronului pe orbită se reduce la precesia orbitei în jurul direcției cîmpului cu o viteză unghiulară (2.69). Acest rezultat, valabil numai pentru momente orbitale, poate fi ușor obținut printr-o metodă analogă celei utilizate pentru deducerea formulei generale (2.59). Vom da mai jos această demonstrație a teoremei lui Larmor din cauza caracterului ei intuitiv și simplu.

Să presupunem că electronul se mișcă în jurul nucleului, pe o anumită orbită, sub acțiunea forței $\mathbf{F}$. În cîmp magnetic, asupra lui va acționa suplimentar forța Lorentz $-\frac{e}{c}[\mathbf{v}\mathbf{H}]$, unde $\mathbf{v}$ este viteza de mișcare a electronului pe orbită; forța totală față de axele fixe x, y, z, (fig. 2.6) va fi

$$\mathbf{F} - \frac{e}{c}[\mathbf{v}\, \mathbf{H}]. \tag{2.71}$$

Față de axele mobile $x', y', z' = z$, care se rotesc cu viteza unghiulară $\boldsymbol{\omega}$ în jurul direcției cîmpului, va acționa forța

$$\mathbf{F}' = \mathbf{F} - \frac{e}{c}[\mathbf{v}\mathbf{H}] + 2m_e[\mathbf{v}\boldsymbol{\omega}], \tag{2.72}$$

unde $2m_e[\mathbf{v}\boldsymbol{\omega}]$ este forța lui Coriolis*. Formula (2.72) poate fi transcrisă sub forma

$$\mathbf{F}' = \mathbf{F} - \frac{e}{c}\left[\mathbf{v}\left(\mathbf{H} - \frac{2m_e c}{e}\,\boldsymbol{\omega}\right)\right] = \mathbf{F} - \frac{e}{c}\,[\mathbf{v}\mathbf{H}_{ef}], \tag{2.73}$$

introducînd, ca și în (2.68), cîmpul efectiv

$$\mathbf{H}_{ef} = \mathbf{H} - \frac{2m_e c}{e}\,\boldsymbol{\omega}. \tag{2.74}$$

Egalînd acest cîmp cu zero, obținem formula (2.69).

În felul acesta, în cîmp magnetic electronul se mișcă sub acțiunea forței inițiale **F** după aceeași orbită, însă numai față de axele mobile, care se rotesc cu viteza unghiulară $\boldsymbol{\omega}$.

Particularitatea caracteristică a precesiei momentelor magnetice în cîmp magnetic constă în independența vitezei unghiulare a precesiei de unghiul de înclinare al momentului magnetic față de direcția cîmpului, care rămîne constant.

În virtutea constanței unghiului de înclinare rămîne constantă și proiecția momentului magnetic pe direcția cîmpului. Conform teoriei clasice, mărimea unghiului de înclinare poate fi arbitrară. Conform teoriei cuantice, după cum se știe (vezi (2.43)), proiecția momentului magnetic poate avea numai anumite valori discrete. De aceea sînt discrete și unghiurile posibile de înclinare. Este esențial faptul că în cîmp magnetic se păstrează cuantificarea proiecțiilor momentului mecanic și a proiecțiilor momentului magnetic corespunzător.

Menționăm că unghiul de înclinare al vectorului **J**, avînd proiecția cuantificată $J_z = m (m = J, J-1, \ldots, -J)$, se determină, ținînd seama că $\mathbf{J}^2 = J(J+1)$, cu ajutorul formulei

$$\cos\vartheta = \frac{m}{\sqrt{J(J+1)}} = \frac{m}{J^*}, \tag{2.75}$$

unde $J^* = \sqrt{J(J+1)}$ și în felul acesta capătă valorile cuprinse între $\frac{J}{J^*}$ și $-\frac{J}{J^*}$, adică pentru o valoare finită a lui J totdeauna $|\cos\vartheta| < 1$. La analiza proiecțiilor momentelor magnetice și la trecerea de la teoria clasică la reprezentările teoriei cuantice bazate pe modele trebuie folosită formula (2.75) și nu formula $\cos\vartheta = \frac{m}{J}$.

Pînă în prezent am analizat precesia unui moment magnetic dat într-un cîmp magnetic exterior. Totuși, putem utiliza reprezentările intuitive asupra precesiei și în cazul interacțiunii magnetice a momentelor care caracterizează părți de sisteme și se compun pentru a da un moment total.

* În acest caz considerăm viteza unghiulară ω mică și, în consecință, neglijăm forța centrifugă și înlocuim în expresia riguroasă a forței lui Coriolis $2m[\mathbf{v}'\boldsymbol{\omega}]$ viteza $\mathbf{v}' = \mathbf{v} - [\boldsymbol{\omega}\mathbf{r}]$ a electronului față de axele mobile prin viteza lui absolută **v** (**r** fiind raza vectoare a electronului).

Să analizăm problema interacțiunii magnetice a două momente care caracterizează două părți ale unui sistem atomic dat. Să presupunem că sînt date două momente mecanice $\mathbf{J}_1$ și $\mathbf{J}_2$, cărora, conform (2.44), le corespund momentele magnetice

$$\boldsymbol{\mu}_1 = \gamma_1 \hbar \mathbf{J}_1, \quad \boldsymbol{\mu}_2 = \gamma_2 \hbar \mathbf{J}_2. \tag{2.76}$$

La compunerea lui $\mathbf{J}_1$ și $\mathbf{J}_2$ se obține momentul mecanic total

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2. \tag{2.77}$$

Momentele magnetice se compun și ele, dînd momentul magnetic total

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2 = \hbar\,(\gamma_1 \mathbf{J}_1 + \gamma_2 \mathbf{J}_2). \tag{2.78}$$

care, în general vorbind (pentru $\gamma_1 \neq \gamma_2$), are o direcție diferită de direcția vectorului **J**. Obținem astfel imaginea reprezentată în figura 2.7*a*. Numai în cazul $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ are loc relația $\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\,(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)$ și direcțiile $\boldsymbol{\mu}$ și **J** coincid pînă la semn (fig. 2.7 *b*). Figura corespunde compunerii momentelor electronice pentru care orientarea momentelor magnetice este opusă orientării celor mecanice (vezi (2.48) și (2.55)).

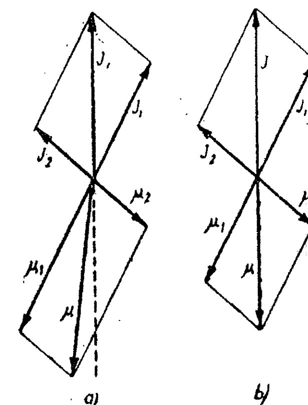


Fig. 2.7. — Compunerea momentelor magnetice: *a* — pentru $\gamma_1 \neq \gamma_2$; *b* — pentru $\gamma_1 = \gamma_2$.

Energia de interacțiune dintre două momente magnetice este proporțională cu produsul lor scalar $\boldsymbol{\mu}_1 \boldsymbol{\mu}_2 = \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 \mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2$ (vezi (2.44)), prin urmare este proporțională cu mărimea $\mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2$, și se poate scrie sub forma

$$E = A\,(\mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2), \tag{2.79}$$

unde A este o constantă care determină mărimea interacțiunii și depinde de proprietățile concrete ale momentelor în cauză.

Pentru aplicațiile ulterioare, vom da o altă expresie acestei formule. Produsul $\mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2$ se exprimă ușor prin intermediul lui $\mathbf{J}_1$, $\mathbf{J}_2$ și **J**. Din (2.77) rezultă că

$$\mathbf{J}^2 = (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2 = \mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 + 2\,(\mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2), \tag{2.80}$$

de unde

$$(\mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2) = \frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{J}_1^2 - \mathbf{J}_2^2}{2}. \tag{2.81}$$

Formula (2.79) devine în acest caz

$$E = A\,\frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{J}_1^2 - \mathbf{J}_2^2}{2}. \tag{2.82}$$

Înlocuirea lui $\mathbf{J}^2$, $\mathbf{J}_1^2$ și $\mathbf{J}_2^2$ prin $J(J+1)$, $J_1(J_1+1)$ și $J_2(J_2+1)$ (vezi p. 53) dă formula definitivă pentru interacțiunea magnetică a momentelor

$$E = A\,\frac{J(J+1) - J_1(J_1+1) - J_2(J_2+1)}{2}, \tag{2.83}$$

pe care o vom utiliza în cele ce urmează.

În conformitate cu mecanica cuantică, operatorul energiei de interacțiune este de forma

$$\hat{V} = A(x)\,(\hat{\mathbf{J}}_1 \hat{\mathbf{J}}_2), \tag{2.84}$$

unde $\hat{\mathbf{J}}_1$ și $\hat{\mathbf{J}}_2$ sînt operatori corespunzînd momentelor părților constituente ale sistemului atomic, iar $A(x)$ o funcție de coordonatele x, care descriu sistemul în afara coordonatelor de care depind $\hat{\mathbf{J}}_1$ și $\hat{\mathbf{J}}_2$. Medierea după coordonatele x ne dă valoarea medie $A = \overline{A(x)}$, care trebuie introdusă în (2.79) în cazul unui studiu intuitiv.

De exemplu, pentru interacțiunea momentelor orbital și de spin ale electronului, operatorul $\hat{V}$ este de forma

$$\hat{V} = A(\mathbf{r})\,(\hat{l}\,\hat{\mathbf{s}}), \tag{2.85}$$

unde r este distanța dintre electron și nucleu. Vom reveni (vezi p. 272) asupra problemei interacțiunii spin-orbită.

Operatorul $(\hat{\mathbf{J}}_1 \hat{\mathbf{J}}_2)$ are în starea cu J, J_1 și J_2 dați, așa cum rezultă din relația (2.81) (valabilă și pentru operatori) și din legile de cuantificare (2.21)–(2.23), valoarea proprie

$$\frac{J(J+1) - J_1(J_1+1) - J_2(J_2+1)}{2}, \tag{2.86}$$

de unde rezultă imediat formula (2.83).

Conform reprezentărilor intuitive, energia de interacțiune (2.79) poate fi privită ca un rezultat al precesiei uneia dintre momente în jurul direcției celuilalt moment. Momentului $\boldsymbol{\mu}_2 = \gamma_2\hbar\mathbf{J}_2$ îi corespunde cîmpul magnetic $\mathbf{H}_2$, proporțional cu el, în care momentul $\boldsymbol{\mu}_1 = \gamma_1\hbar\mathbf{J}_1$ efectuează o mișcare de precesie cu o anumită viteză unghiulară ω. Viteza unghiulară ω este proporțională cu raportul giromagnetic γ_1 și cîmpul magnetic $\mathbf{H}_2$ (vezi (2.59)), prin urmare și cu produsul $\gamma_1\gamma_2$; energia de interacțiune $\boldsymbol{\mu}_1\boldsymbol{\mu}_2$ este proporțională cu această viteză unghiulară. Avem astfel imaginea arătată în figura 2.8 *a*: momentul $\mathbf{J}_1$ efectuează o mișcare de precesie în jurul direcției momentului $\mathbf{J}_2$. Putem însă tot atît de bine să considerăm precesia momentului $\mathbf{J}_2$ în jurul direcției momentului $\mathbf{J}_1$ (fig. 2.8 *b*); viteza unghiulară a acestei precesii este și ea proporțională cu $\gamma_1\gamma_2$. Există o situație arbitrară în alegerea direcției în jurul căreia are loc precesia; drept o asemenea direcție se poate alege oricare dintre direcțiile din planul momentelor $\mathbf{J}_1$ și $\mathbf{J}_2$. Cu această ocazie se păstrează proporționalitatea dintre energia de interacțiune și valoarea vitezei unghiulare. Libertatea în alegerea direcției se poate restrînge dacă ținem seama de faptul că există o direcție fixată în spațiu, și anume direcția momentului mecanic total $\mathbf{J}$ la care trebuie să se refere și precesia. Ajungem astfel la imaginea reprezentată în figura 2.8 *c*: mo-

mentele $\mathbf{J}_1$ și $\mathbf{J}_2$ efectuează o mișcare de precesie cu o anumită viteză unghiulară $\boldsymbol{\omega}$ în jurul direcției momentului $\mathbf{J}$, așezarea reciprocă a tuturor celor trei vectori rămînînd neschimbată. O dată cu momentele $\mathbf{J}_1$ și $\mathbf{J}_2$ efec-

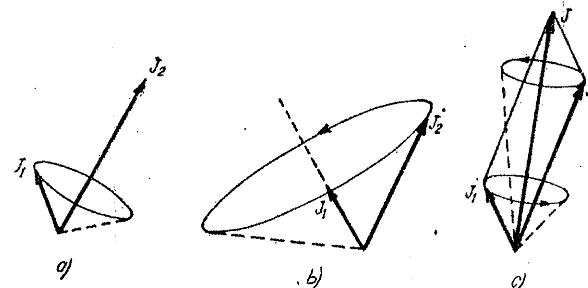


Fig. 2.8. — Precesia a două momente care interacționează între ele: *a* — în jurul momentului $\mathbf{J}_2$; *b* — în jurul momentului $\mathbf{J}_1$; *c* — în jurul momentului rezultant $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$.

tuează mișcări de precesie și momentele μ_1 și μ_2; proiecțiile tuturor acestor momente pe direcția $\mathbf{J}$ rămîn neschimbate.

Menționăm că momentul magnetic total (2.78), care în cazul general ($\gamma_1 \neq \gamma_2$) nu coincide în direcție cu momentul mecanic total $\mathbf{J}$, va efectua de asemenea o mișcare de precesie în jurul direcției celui din urmă. Vom reveni mai tîrziu la discutarea acestui caz (vezi p. 454).

3

Simetria sistemelor atomice şi a nivelelor lor de energie

§ 3.1. CARACTERISTICILE GENERALE DE SIMETRIE ALE SISTEMELOR ATOMICE

Un rol deosebit de important pentru clasificarea nivelelor de energie şi a stărilor corespunzătoare lor îl joacă *simetria* sistemului atomic considerat. Diverse sisteme atomice prezintă *proprietăţi de simetrie* diferite. Întreaga sistematică, atît a nivelelor de energie, cît şi a tranziţiilor dintre ele, se bazează — fie sub formă explicită, fie sub formă implicită — pe proprietăţile de simetrie.

Pentru un sistem liber, toate direcţiile din spaţiu sînt echivalente. Dacă ne închipuim o sferă, apar ca echivalente toate direcţiile care pornesc din centrul sferei înspre afară. Simetria unui sistem liber este o *simetrie sferică* de tipul cel mai general. Simetria sferică a cîmpului electric al nucleului se observă în cazul atomului : potenţialul cîmpului nucleului care acţionează asupra electronului depinde doar de distanţa r a electronului faţă de nucleu şi este acelaşi pe orice sferă de rază r.

Pentru un sistem care se găseşte într-un cîmp omogen, magnetic sau electric, există o direcţie preferenţială : direcţia cîmpului ; rămîn însă ca echivalente toate direcţiile perpendiculare faţă de direcţia cîmpului. Dacă se duce o axă paralelă cu direcţia cîmpului, sînt echivalente toate direcţiile situate în orice plan perpendicular, dinspre această axă înspre afară. Simetria sistemului într-un cîmp omogen este *axială* de tip general. Simetria axială a cîmpului electric nuclear are loc pentru molecula liniară, ale cărei nuclee sînt situate pe aceeaşi dreaptă, axa moleculei ; un exemplu îl constituie toate moleculele biatomice.

Simetriile sferică şi axială reprezintă cazuri particulare ale *simetriei spaţiale*.

În cazul sistemelor care conţin particule identice, de exemplu cel al atomilor sau moleculelor cu cel puţin doi electroni sau în cazul moleculelor cu nuclee identice, are loc *simetria de permutare* (*de substituţie*) : conform teoriei cuantice, particulele identice nu sînt *distincte*, stările sistemului

atomic care diferă prin permutările (substituțiile) particulelor identice sînt identice * și se obține astfel simetria față de asemenea permutări.

În afară de simetria spațială și de permutare, care reprezintă două tipuri fundamentale de simetrie a sistemelor atomice, mai este posibilă și o simetrie temporară. Ea este legată de posibilitatea de inversare a ecuațiilor mecanicii cuantice (ca și a celor ale mecanicii clasice) față de schimbarea semnului timpului prin cel opus [206].

De proprietățile de simetrie ale sistemelor atomice sînt legate degenerările nivelelor lor (vezi § 2.1). De regulă, nivelele degenerate se obțin datorită prezenței în sistem a unei anumite simetrii.

În cazuri izolate poate exista și o degenerare nelegată de proprietățile de simetrie și care se obține ca urmare a egalității energiilor a două stări diferite, egalitate condiționată de proprietățile particulare ale acestor stări ale sistemului considerat. O asemenea degenerare este numită *accidentală*, spre deosebire de degenerarea condiționată de simetrie : simetria reprezintă proprietatea sistemului în ansamblul lui, proprietate care determină proprietățile tuturor stărilor sale izolate. În particular, pentru stările electronice ale atomilor complicați pot exista cîteva succesiuni diferite de nivele, care se deosebesc prin proprietățile lor, și doar întîmplător pot să coincidă energiile a două nivele din succesiuni diferite (vezi p. 353). Pentru vibrațiile moleculelor poliatomice sînt posibile, de exemplu, cazurile de coincidență ale dublului frecvenței unei vibrații normale cu frecvența unei alte vibrații normale, lucru care conduce la o coincidență a energiilor a două nivele de vibrație (vezi p. 353).

Fiecare stare a sistemului care se bucură de simetrie poate fi raportată la un anumit *tip de simetrie* ; sînt posibile asemenea tipuri de simetrie atunci cînd cîtorva stări le corespunde în mod necesar aceeași valoare a energiei, adică are loc o degenerare. Dacă numărul unor asemenea stări legate între ele, caracteristic pentru un anumit tip de simetrie, este egal cu g, aceasta înseamnă că nivelul de energie căruia îi corespund stările are un grad de degenerescență g. Toate tipurile de simetrie pot fi împărțite în *nedegenerate* ($g = 1$) și *degenerate* ($g > 1$).

Ca exemplu de tipuri de simetrie degenerate pot servi nivelele unui sistem liber care se caracterizează printr-o anumită valoare a numărului cuantic J, adică printr-o anumită valoare a momentului mecanic. Datorită existenței simetriei sferice, $2J + 1$ stări cu diverse valori ale numărului cuantic magnetic, care determină mărimea proiecției momentului pe o direcție preferențială aleasă după voie, se constată a fi legate între ele și corespund unui anumit tip de simetrie, în cazul de față unuia cu un grad de degenerescență g, unde $g = 2J + 1$. Tipurile posibile de simetrie, pentru un sistem ce se bucură de simetrie sferică, diferă tocmai prin valoarea numărului cuantic J, care determină valoarea momentului mecanic al sistemului.

* După cum se știe, acest principiu stă la baza *statisticii cuantice*. Spre deosebire de statistica clasică a lui Boltzmann-Gibbs, în care stările care diferă prin permutarea particulelor identice sînt tratate ca stări diferite, în statistica cuantică (statistica Bose-Einstein și statistica Fermi-Dirac) ele se consideră identice [125].

Cuantificarea pătratului momentului mecanic, în general vorbind, este legată de simetria sferică, iar cuantificarea proiecției lui de simetria axială. În cazul existenței simetriei sferice există și o simetrie axială față de orice axă care trece prin centrul sferei : simetria sferică reprezintă o simetrie *mai înaltă* decît cea axială și o cuprinde ; de aceea se cuantifică atît pătratul momentului mecanic, cît și proiecția acestui moment. În cazul existenței numai a simetriei axiale se cuantifică doar proiecția momentului cinetic, iar cuantificarea pătratului momentului cinetic poate fi doar aproximativă.

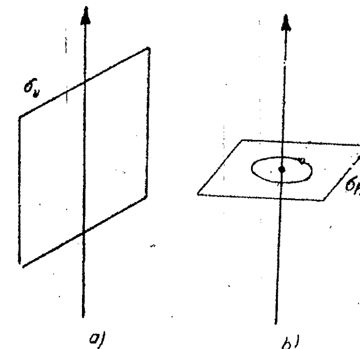


Fig. 3.1. — Simetria : *a* — cîmpului electric ($C_{\infty v}$) ; *b* — cîmpului magnetic ($C_{\infty h}$).

În cazul simetriei axiale se pot obține doar tipuri de simetrie nedegenerate sau dublu degenerate, adică gradul de degenerescență al nivelelor de energie nu poate depăși valoarea doi. În cazul cînd se trece de la o simetrie mai înaltă, sferică, la una inferioară, axială, are loc în mod obligatoriu o despicare a tuturor nivelelor de energie al căror grad de degenerescență inițial era mai mare decît doi. Tocmai aceasta are loc în cazul cîmpului electric omogen la a cărui aplicare nivelele de energie degenerate, cu o valoare dată a lui $J \geqslant 1$ ($g = 2J + 1 \geqslant 3$), se despică în subnivele dublu degenerate cu anumite valori $|m_J| \geqslant 1/2$ și un nivel nedegenerat cu $m_J = 0$ *. În cazul unui cîmp magnetic omogen are loc o despicare completă a tuturor nivelelor degenerate, adică a tuturor nivelelor cu valorile $J \geqslant 1/2$ ($g \geqslant 2$), în subnivele nedegenerate.

Deosebirea dintre un cîmp magnetic și unul electric este caracterizată de faptul că, alături de simetria axială, amîndouă aceste cîmpuri prezintă o simetrie suplimentară diferită. Cîmpul electric prezintă o simetrie față de oglindire în orice plan σ_v paralel cu cîmpul (vezi fig. 3.1 *a*) : el nu se schimbă în cazul unei oglindiri în acest plan. Cîmpul magnetic prezintă o simetrie față de oglindirea în planul σ_h perpendicular pe cîmp: el nu se modifică la o oglindire într-un asemenea plan ; acest lucru este legat de faptul că un cîmp magnetic nu se caracterizează prin direcția unei drepte în spațiu, așa cum se întîmplă în cazul cîmpului electric, ci prin sensul de parcurgere al conturului într-un plan perpendicular (prin sensul curentului închis care generează acest cîmp, fig. 3.1 *b*). Intensitatea cîmpului electric reprezintă un *vector polar*, similar unui segment orientat, și se caracterizează prin valoare absolută și direcție în spațiu, iar intensitatea cîmpului magnetic reprezintă un *vector axial*, sau un *pseudovector*, și se caracterizează prin valoarea absolută și prin sensul de parcurgere al unui anumit contur, căruia doar i se opune (de obicei după regula șurubului drept, așa cum se arată în figura 3.1 *b*) un segment orientat **.

Proprietățile de simetrie ale unui sistem atomic sînt determinate, în primul rînd, de tipul de simetrie pe care îl prezintă sistemul considerat și,

* In cazul unui J semiîntreg, doar în nivele dublu degenerate. Pentru $J = 1/2$, $g = 2$; despicarea în cîmp electric nu are loc (vezi p. 491).

** Un vector axial reprezintă un tensor antisimetric de ordinul doi.

în al doilea rînd, de tipurile de simetrie ale stărilor sistemului care sînt posibile pentru tipul dat de simetrie.

În exemplul analizat al unui sistem liber am avut un gen de simetrie bine precizat (simetrie sferică) și, pentru acest gen de simetrie, diverse tipuri de simetrie care se caracterizează prin valoarea numărului cuantic J și care diferă prin gradul de degenerescență al nivelelor de energie. Un exemplu extrem de simplu de simetrie se obține în cazul unui sistem care conține două particule identice. În acest caz avem numai o singură *operație de simetrie*: permutarea particulelor identice, operație în urma căreia sistemul nu se modifică, adică se transformă identic (în el însuși). Pentru un asemenea sistem, și se poate arăta acest lucru (vezi p. 86), se obțin numai două tipuri de simetrie, ambele nedegenerate: unul simetric și altul antisimetric. Toate stările sistemului se împart în mod corespunzător în simetrice și antisimetrice.

Aceste stări se deosebesc prin comportarea funcțiilor de undă ψ care le descriu. Pentru primul tip de simetrie, funcțiile de undă nu-și schimbă semnul la permutarea particulelor identice; pentru cel de-al doilea tip își inversează semnul. Existența unei asemenea simetrii nu conduce la degenerarea nivelelor. Problema, foarte importantă, privind simetria față de permutarea a două particule identice va fi analizată în mod amănunțit mai tîrziu (vezi § 3.3).

O împărțire analogă a tuturor stărilor în stări de două tipuri de simetrie se obține în toate cazurile cînd există numai o singură operație posibilă de simetrie, în particular cînd sistemul prezintă un centru de simetrie și cînd prin oglindire în acesta sistemul se transformă în el însuși. În cazul unei asemenea oglindiri, funcțiile de undă fie nu-și schimbă semnul (stări pare), fie și-l schimbă (stări impare). Mai tîrziu vom reveni și la problema privind paritatea stărilor sistemelor cu un centru de simetrie (vezi § 3.3).

Metodele matematice de cercetare a proprietăților de simetrie ale sistemelor atomice sînt date de *teoria grupurilor* [137]—[139]. Teoria grupurilor permite să se efectueze atît clasificarea diverselor sisteme atomice după tipurile de simetrie (ținînd seama de apartenența lor la un *grup* sau altul), cît și clasificarea stărilor unui sistem atomic dat după tipurile de simetrie * posibile pentru grupul căruia îi aparține sistemul respectiv. Dat fiind că sistematica spectrelor se bazează pe proprietățile de simetrie, așa cum s-a subliniat la începutul paragrafului, teoria grupurilor reprezintă aparatul matematic firesc pentru analizarea problemelor de sistematică spectrală: sistematica nivelelor de energie și a tranzițiilor dintre ele și rezultatele ce se obțin cu ajutorul ei au o importanță deosebită pentru spectroscopie. Pentru înțelegerea acestor rezultate este necesară familiarizarea numai cu noțiunile elementare din teoria grupurilor.

§ 3.2. NOȚIUNI DE BAZĂ DIN TEORIA GRUPURILOR ȘI GRUPURILE CELE MAI IMPORTANTE

Numim grup mulțimea elementelor arbitrare (de exemplu rotații și oglindiri, permutări, transformări liniare și așa mai departe) care satisface anumite condiții. Ne interesează grupurile care reprezintă mulțimea opera-

* După *reprezentările nereductibile* din grupul considerat; vezi § 3.3 și mai ales § 3.4.

țiilor de simetrie care transformă sistemul atomic considerat în el însuși. În cazul simetriei spațiale, asemenea operații sînt rotațiile în jurul unei anumite *axe de simetrie* cu un anumit unghi, oglindirea față de *centrul de simetrie*, oglindirea față de *planul de simetrie* *; în cazul simetriei de permutare, operațiile de simetrie sînt permutările de particule identice.

Condițiile pe care trebuie să le satisfacă mulțimea elementelor considerate pentru a constitui un grup (postulatele grupului) sînt următoarele.

1. *Produsul*

$$c = ba \tag{3.1}$$

a două elemente a și b din grup este de asemenea un element al grupului.

În acest caz, produsul se înțelege în sensul generalizat, ca o compunere a două elemente care conduce, după o anumită regulă, la un al treilea element. Pentru operațiile de simetrie, produsul se obține ca urmare a *aplicării succesive*, într-o anumită ordine, a două operații de simetrie, ceea ce dă totdeauna o operație posibilă de simetrie. Astfel, produsul a două rotații C_{φ_1} și C_{φ_2} în jurul unei axe date cu unghiurile φ_1 și φ_2 este totdeauna o rotație în jurul aceleiași axe cu un unghi $\varphi_1 + \varphi_2$, ceea ce se poate scrie sub forma

$$C_{\varphi_1+\varphi_2} = C_{\varphi_2} C_{\varphi_1}, \tag{3.2}$$

ca un caz particular al regulii generale (3.1).

Vom nota prin ba produsul dintre a și b. O asemenea notație se utilizează din cauza faptului că sîntem nevoiți să considerăm acțiunea elementelor asupra altor mărimi, în cazul nostru acțiunea operațiilor de simetrie asupra funcțiilor de undă. $a\psi$ reprezintă rezultatul aplicării operației a la funcția de undă ψ, iar $b(a\psi) = ba\psi$ rezultatul aplicării operației b la funcția $a\psi$.

2. *Grupul conține elementul unitate e*, pentru care

$$ae = ea = a, \tag{3.3}$$

unde a este un element oarecare al grupului.

Pentru operațiile de simetrie, un asemenea element este *operația identică*, în cazul căreia sistemul rămîne neschimbat, de exemplu în cazul rotațiilor în jurul unei axe, rotirea C_1 cu un unghi egal cu zero, iar în cazul permutărilor, lipsa permutării unor particule identice oarecare. Evident că pentru operația identică este totdeauna satisfăcută o condiție de tipul (3.3).

3. *Grupul conține în afară de elementul a și elementul invers* a^{-1}, pentru care

$$a \cdot a^{-1} = a^{-1} \cdot a = e. \tag{3.4}$$

Pentru orice operație de simetrie există și operația inversă; de exemplu, operația inversă rotației C_φ cu un unghi φ este rotația $C_{-\varphi}$ cu unghiul $-\varphi$. Operația de oglindire într-un plan sau într-un centru, ca și permutarea a

* Pentru sisteme infinite, de exemplu un cristal nelimitat, care reprezintă o rețea spațială, la aceste operații se adaugă translația paralelă cu o distanță egală cu un multiplu al constantei rețelei.

două particule identice, se bucură de proprietatea că repetarea operației respective dă o operație identică, adică

$$a \cdot a = a^2 = e \tag{3.5}$$

sau

$$a^{-1} = a. \tag{3.6}$$

În felul acesta, dacă pătratul unui element al grupului este egal cu elementul-unitate, atunci elementul invers coincide cu elementul însuși. Operația inversă oglindirii într-un plan este aceeași oglindire, operația permutării inverse a două elemente este aceeași permutare etc.

4. *Este îndeplinită așa-numita lege de asociativitate*

$$c\,(ba) = (cb)\,a, \tag{3.7}$$

adică este indiferent dacă inițial îl înmulțim pe a prin b, iar după aceea pe ba cu c sau înmulțim de la început pe a prin produsul cb. Această condiție este totdeauna respectată pentru orice combinație de operații de simetrie succesive. În virtutea legii (3.7), produsul a trei elemente din grup poate fi scris pur și simplu sub forma cba.

Folosind condițiile enumerate, se poate foarte ușor determina dacă mulțimea elementelor analizate face sau nu parte din grup. Trebuie subliniat că, pentru ca mulțimea operațiilor de simetrie să constituie un grup, în mod obligatoriu, conform condițiilor 2 și 3, trebuie să includem transformarea identică și operația inversă. De exemplu, în cazul cel mai simplu al existenței unui singur plan de simetrie, cînd există numai o singură operație de simetrie, diferită de cea identică — oglindirea σ în plan —, pentru a obține un grup este necesar să includem și operația identică e. În ceea ce privește operația inversă, în cazul de față ea coincide cu operația de oglindire. În felul acesta, grupul de oglindiri în plan conține două operații : e și σ.

Toate grupurile se împart în grupuri finite și infinite, după numărul elementelor pe care le conțin. Numărul elementelor din grup este *ordinul grupului*. Grupul format dintr-un număr finit de elemente este de ordin finit, iar grupul format dintr-un număr infinit de elemente este un grup de ordin infinit.

Un exemplu foarte simplu de grup de ordin finit îl constituie grupul oglindirii în raport cu centrul, oglindirea în raport cu un plan, permutarea a două particule identice ; toate aceste grupuri sînt formate din două operații și, prin urmare, ordinul lor este $r = 2$.

Un exemplu de grup de ordinul n este grupul rotațiilor în jurul axei de ordinul n, C_n, adică o axă pentru care la o rotație cu un unghi $\frac{2\pi}{n}$ sistemul se transformă în el însuși. O asemenea axă prezintă moleculele hidrocarburilor ciclice, în care atomii de carbon formează un poliedru regulat

(fig. 3.2.*). Operațiile care formează grupul de rotații în jurul unei axe de ordinul n, C_n, sînt operația de rotație C_n cu unghiul $\frac{2\pi}{n}$** și operațiile de rotație cu unghiuri multiple acestui unghi inițial. Numărul total de operații, inclusiv rotația cu unghiul $n \cdot \frac{2\pi}{n} = 2\pi$, adică rotația cu unghiul zero (operație identică), este într-adevăr egal cu n. Avem astfel operațiile

$$C_n,\ C_n^2,\ C_n^3, \ldots,\ C_n^{n-1},\ C_n^n, \tag{3.8}$$

unde prin C_n^n s-a notat operația identică.

De remarcat că operația inversă rotației C_n^k este rotația C_n^{n-k}. În felul acesta, mulțimea rotațiilor (3.8) conține atît operația identică, cît și toate operațiile inverse. De exemplu, în cazul unei axe de ordinul șase (axa C_6) avem rotațiile

C_6 — rotație cu 60°,
C_6^2 — rotație cu 120°,
C_6^3 — rotație cu 180°,
C_6^4 — rotație cu 240°, adică cu −120°,
C_6^5 — rotație cu 300°, adică cu −60°,
C_6^6 — rotație cu 360°, adică cu 0°.

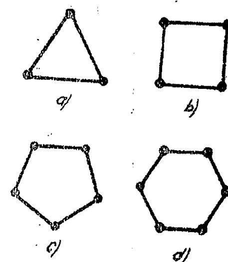


Fig. 3.2. — Simetria moleculelor hidrocarburilor ciclice : *a* — ciclopropan C_3H_6 ; *b* — ciclobutan C_4H_8 ; *c* — ciclopentan C_5H_{10} ; *d* — benzen C_6H_6.

Aceste șase rotații formează grupul rotațiilor în jurul unei axe de ordinul șase. Ordinul grupului coincide cu ordinul axei.

Cazul-limită al unui grup finit de rotații în jurul axei C_n de ordinul n îl reprezintă un grup infinit de rotații în jurul unei axe de ordin infinit — grupul rotațiilor în jurul axei (grupul C_∞). Pentru acest grup sînt posibile rotațiile de orice unghi φ, ceea ce are loc în cazul existenței unei simetrii axiale, discutate în paragraful precedent.

Grupul de rotații în jurul axei nu este numai infinit, dar și *continuu*, adică elementele respective depind în mod continuu de un anumit parametru, în cazul de față de unghiul φ, care poate lua orice valori cuprinse între 0 și 2π.

O noțiune importantă este noțiunea de *subgrup*. Prin subgrup se înțelege o parte din elementele grupului, care și ele constituie grup, adică satisfac condițiile de grup. De exemplu, subgrupuri ale grupului rotațiilor în jurul unei axe de ordinul șase sînt grupul rotațiilor în jurul unei axe de ordinul trei, formată din trei operații, $C_3 = C_6^2$, $C_3^2 = C_6^4$ și $C_3^3 = C_6^6 = C_1$, adică rotații cu unghiurile 120°, 240° și 360° = 0°, și grupul rotațiilor în jurul

* Este necesar să menționăm că poliedrul regulat se transformă în el însuși nu numai la rotații în jurul axei de ordinul n, ci și pentru alte operații de simetrie, adică se bucură de o simetrie mai înaltă. Vezi amănunte în capitolul 18.

** Această operație de rotație se notează de obicei, ca și axa de simetrie, prin simbolul C_n. Cu același simbol se notează și grupul de rotații însuși.

6 — c. 168

unei axe de ordinul doi, formată doar din două operații, $C_2 = C_6^3$ și $C_2^2 = C_6^6 = C_1$, adică rotații cu unghiurile 180° și 360° = 0°. Pentru grupurile finite, ordinul subgrupului este totdeauna, așa cum se poate demonstra, un divizor al ordinului grupului. Subgrupul corespunde totdeauna unei simetrii mai joase decît grupul a cărei parte componentă este.

Caracteristica principală a grupului este legea în virtutea căreia produsul a două elemente din grup dă un al treilea element : legea de com-

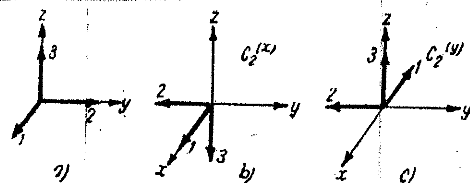


Fig. 3.3. — Transformarea a trei vectori perpendiculari între ei : *a* — orientarea inițială ; *b* — acțiunea rotației $C_2^{(x)}$; *c* — acțiunea rotației ulterioare $C_2^{(y)}$.

punere a elementelor grupului (legea grupului). Grupurile pentru care toate elementele se obțin prin înmulțirea elementului inițial prin el însuși, așa cum se întîmplă în cazul grupului de rotații în jurul axei (vezi (3.8)), se numesc *ciclice*. Cel mai simplu exemplu de grup *neciclic* este grupul de rotații în jurul a trei axe perpendiculare între ele cu un unghi de 180° (D_2). Elementele acestuia sînt rotațiile $C_2^{(x)}$, $C_2^{(y)}$, $C_2^{(z)}$ în jurul axelor *x*, *y*, *z* și operația identică C_1. Evident că

$$(C_2^{(x)})^2 = (C_2^{(y)})^2 = (C_2^{(z)})^2 = C_1. \tag{3.9}$$

Produsul a două operații diferite dă o a treia operație :

$$C_2^{(z)} = C_2^{(y)} \cdot C_2^{(x)} ;\ C_2^{(x)} = C_2^{(z)} \cdot C_2^{(y)} ;\ C_2^{(y)} = C_2^{(x)} \cdot C_2^{(z)} . \tag{3.10}$$

Ne putem ușor convinge de acest lucru dacă analizăm transformarea a trei vectori **1**, **2**, **3** orientați după axele *x*, *y*, *z* (fig. 3.3). De exemplu, în cazul unei rotații $C_2^{(x)}$ în jurul axei *x*, își inversează orientarea vectorii **2** și **3** ; în urma unei noi rotații $C_2^{(y)}$ în jurul axei *y*, vectorii **1** și **3** ; ca urmare își schimbă sensul vectorii **1** și **2**, adică se obține o rotație $C_2^{(z)}$.

În cazul general, rezultatul înmulțirii a două elemente *a* și *b* depinde de ordinea lor, adică $ba \neq ab$. În exemplele analizate însă, cel al grupurilor de rotații în jurul unei axe de orice ordin și cel al grupurilor de rotații cu un unghi de 180° în jurul a trei axe perpendiculare între ele, rezultatul a două operații consecutive de rotație nu depinde de ordinea aplicării lor. Asemenea grupuri, la care pentru toate elementele este satisfăcută condiția

$$ba = ab \tag{3.11}$$

(condiția de comutativitate), se numesc *grupuri abeliene* (în memoria matematicianului norvegian Abel) sau comutative. Grupurile pentru care condiția (3.11) nu este satisfăcută se numesc *neabeliene*, sau necomutative.

Cel mai simplu exemplu de grup neabelian este grupul care se obține din grupul rotațiilor în jurul axei C_n (de ordinul $n > 2$) dacă asociem acestei axe *n* plane de simetrie σ_v care trec prin ea*. Rezultatul rotației C_n și al oglindirii σ_v față de un plan depinde de ordinea de aplicare a acestor operații :

$$\sigma_v C_n \neq C_n \sigma_v . \tag{3.12}$$

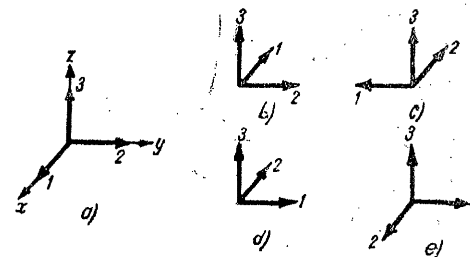


Fig. 3.4. — Transformarea a trei vectori perpendiculari între ei : *a* — orientarea inițială ; *b* — acțiunea oglindirii σ_v în planul *yz* ; *c* — acțiunea rotației ulterioare C_4 ; *d* — acțiunea rotației C_4 ; *e* — acțiunea oglindirii ulterioare σ_v în planul *yz*.

În figura 3.4 cele afirmate sînt ilustrate pentru axa C_4 de ordinul patru ; se constată că operațiile $\sigma_v C_4$ și $C_4 \sigma_v$ sînt diferite**.

Un caz destul de important de grup neabelian îl constituie grupul rotațiilor tridimensionale : mulțimea tuturor rotațiilor posibile în jurul unui punct fix, adică al rotațiilor în jurul oricărei axe care trece prin punct, cu un unghi arbitrar. Acest grup corespunde cazului de simetrie sferică***. Un exemplu de operații ale grupului de rotații tridimensionale pentru care $ba \neq ab$ sînt operațiile de rotație cu 90° în jurul a două axe perpendiculare între ele ; rezultatul depinde de ordinea aplicării lor.

La analizarea problemelor de spectroscopie atomică și moleculară avem de-a face în primul rînd cu *grupuri punctuale de simetrie*, adică cu grupuri spațiale ale căror operații — rotații și oglindiri — lasă un punct fix în spațiu. Pentru atomi este deosebit de caracteristică simetria sferică, căreia îi corespunde, așa cum am menționat mai înainte, grupul tridimensional de rotații. Atomii au un centru de simetrie, nucleul, privit ca un centru de forță în cîmpul căruia se mișcă electronii. Existenței centrului de simetrie îi corespunde cel mai simplu grup punctual cu o simetrie de ordinul doi, ale cărei

* Grupul în cauză se notează prin C_{nv} (amănunte vezi la p. 618).

** Operația $\sigma_v C_4$ reprezintă o oglindire față de un plan care trece prin axă și împarte în două unghiul dintre axele *x* și *y*, iar operația $C_4 \sigma_v$ o oglindire față de un plan care trece prin axă și împarte în două unghiul dintre axele *x* și −*y*.

*** Dacă nu ținem seamă de oglindirile față de planele care trec printr-un punct fix și de oglindirile față de punctul însuși ca centru, de asemenea posibile, în cazul simetriei sferice.

operații sînt oglindirea în raport cu centrul i (inversiunea) și operația identică (lipsa oglindirii). Pentru atomii și moleculele care se găsesc într-un cîmp electric sau magnetic exterior omogen, adică în cîmpuri cu o simetrie axială, avem un grup de rotații în jurul axei de simetrie C_∞ de ordin infinit*. Pentru molecule este caracteristică simetria dispunerii de echilibru a nucleelor atomilor care le formează, simetria configurației de echilibru, care determină atît simetria stărilor de vibrație, cît și a celor electronice ale moleculei. Simetriei configurației de echilibru a moleculelor liniare îi corespunde grupul punctual de rotații în jurul axei de ordin infinit, iar simetriei configurației de echilibru a moleculelor neliniare grupurile de simetrie punctuale finite, a căror clasificare va fi analizată în capitolul 18.

Alături de simetria spațială este destul de importantă, atît pentru atomi, cît și pentru molecule, simetria de permutare, legată de existența unor particule identice, a electronilor. În cazul moleculelor care conțin nuclee identice, trebuie de asemenea ținut seama de simetria de permutare față de aceste nuclee. Nu este necesar însă să se studieze proprietățile stărilor atomilor și moleculelor la permutări simultane ale mai multor particule identice; putem să ne limităm la analizarea permutărilor doar a două particule identice, ceea ce se reduce la analizarea grupului celui mai simplu de permutări — grupul de permutări a două particule, constituit din două operații : permutarea acestor particule și operația identică (lipsa permutării).

Pînă în prezent, vorbind despre simetria unui sistem atomic și despre transformarea sistemului în el însuși cu ocazia operațiilor de simetrie, nu am precizat care mărime anume dintre acelea ce caracterizează sistemul se transformă în ea însăși. O asemenea mărime, din punct de vedere clasic este energia sistemului ca funcție de coordonate și de viteze (sau impulsuri), iar din punctul de vedere al mecanicii cuantice operatorul energiei. Invarianța formei operatorului energiei față de transformările de coordonate corespunzătoare operațiilor de simetrie analizate, *invarianța operatorului energiei*, determină atît simetria sistemului însuși, cît și tipurile posibile de simetrie ale stărilor.

De exemplu, pentru atomul de hidrogen, operatorul energiei (fără luarea în considerare a spinului) este de forma

$$\hat{H} = \hat{T} + U = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - \frac{e^2}{r}, \tag{3.13}$$

unde T este operatorul energiei cinetice, iar U energia potențială, care depinde numai de distanța r a electronului față de nucleu.

Pentru orice transformare ortogonală de coordonate

$$\left.\begin{aligned} x' &= a_{xx}x + a_{xy}y + a_{xz}z, \\ y' &= a_{yx}x + a_{yy}y + a_{yz}z, \\ z' &= a_{zx}x + a_{zy}y + a_{zz}z, \end{aligned}\right\} \tag{3.14}$$

avem

$$r'^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 = x^2 + y^2 + z^2 \tag{3.15}$$

și

$$\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \tag{3.16}$$

* În cîmp magnetic există suplimentar planul de simetrie σ_h perpendicular pe axă (grupul $C_{\infty h}$), în cîmp electric planele de simetrie σ_v, care trec prin axă (grupul $C_{\infty v}$); vezi mai sus p. 77.

Operatorul energiei $\hat{H}$ își păstrează forma :

$$\hat{H} = \hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right) - \frac{e^2}{r'}, \tag{3.17}$$

adică este invariant față de transformarea coordonatelor (3.14). În aceasta își găsește reflectarea matematică simetria sferică a sistemului. Transformarea ortogonală (3.14) include drept cazuri particulare orice fel de rotații în jurul originii coordonatelor, orice oglindiri în raport cu plane care trec prin origine și oglindiri în raport cu originea. În felul acesta, în cazul considerat, operatorul energiei este invariant față de toate operațiile grupului tridimensional de rotații, grupurilor de oglindiri în raport cu planul și grupului de oglindiri în raport cu centrul.

Menționăm că și expresia clasică a energiei este invariantă față de transformarea (3.14)*. În paragrafele următoare ne va interesa comportarea funcțiilor de undă la operațiile de simetrie ale grupului considerat, și de aceea este esențială invarianța operatorului energiei. Cu ocazia analizei clasice a simetriei vibrațiilor moleculare, în capitolul 22 vom avea de-a face și cu invarianța expresiei clasice a energiei. Proprietățile de invarință ale expresiei clasice a energiei și a operatorului de mecanică cuantică corespunzător sînt aceleași : invarianța are loc în ambele cazuri față de aceeași mulțime de operații de simetrie. Apartenența la un anumit grup reprezintă o proprietate a sistemului atomic considerat, independent de faptul dacă sistemul se discută de pe poziții clasice sau de pe pozițiile mecanicii cuantice.

§ 3.3. TIPURILE DE SIMETRIE NEDEGENERATE

Pentru un sistem atomic care are o anumită simetrie se obține și o anumită împărțire a stărilor și a nivelelor de energie corespunzătoare lor după diferitele tipuri de simetrie. Fiecare sistem, din punctul de vedere al simetriei sale, poate fi raportat la un anumit grup spațial și la un anumit grup de permutări**, iar fiecare nivel de energie al acestui sistem poate fi raportat la unul dintre tipurile de simetrie posibile pentru grupul dat.

Din punct de vedere matematic, raportarea unui nivel de energie la *un anumit tip de simetrie* reprezintă apartenența lui la *o anumită reprezentare ireductibilă* din grupul respectiv. Pentru înțelegerea clasificării stărilor sistemului după tipurile de simetrie nu există necesitatea familiarizării mai adînci cu *teoria reprezentărilor grupurilor*, teorie care reprezintă unul dintre capitolele bine puse la punct ale teoriei grupurilor și a cărui expunere detaliată se poate găsi în cărți care tratează teoria grupurilor și aplicațiile acesteia (vezi [137], cum și [55], vol. I, p. 160). Noțiunile de bază ale teoriei reprezentărilor grupurilor vor fi expuse pe scurt în paragraful următor.

Pentru fiecare grup se obțin anumite tipuri de simetrie determinate. Numărul tipurilor de simetrie posibile și proprietățile lor de bază depind de ordinul grupului și de legea (3.1) de înmulțire a elementelor respective — de structura grupului. Pentru grupuri de același ordin și cu aceeași structură*** se obțin tipuri de simetrie analoge.

* Energia cinetică $T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}p^2$, unde v este viteza, iar p impulsul electronului, este și ea invariantă, ca și operatorul energiei cinetice $\hat{T}$, față de transformarea (3.14).

** Dacă sistemul nu prezintă în general nici un fel de simetrie, el poate fi raportat la grupul trivial, format dintr-o singură operație, identică, la grupul de ordinul unu.

*** Din punctul de vedere al *teoriei abstracte a grupurilor*, asemenea grupuri sînt identice. Ele se deosebesc numai prin natura elementelor, care pot fi rotații și oglindiri, permutări, transformări liniare etc.

Pentru grupuri finite, numărul tipurilor de simetrie este finit și nu depășește ordinul grupului; în cazul grupurilor infinite, numărul respectiv este infinit.

Proprietățile tipurilor de simetrie depind în mod esențial de faptul dacă grupul respectiv este sau nu abelian. În cazul grupurilor abeliene, adică al grupurilor pentru care toate elementele comută ($ba = ab$ vezi p. 82), se obțin numai tipuri de simetrie nedegenerate. De aceea, pentru sisteme atomice care după simetria lor fac parte din grupuri abeliene, nivelele de energie sînt nedegenerate: fiecărui nivel de energie îi corespunde o anumită stare bine determinată. Pentru grupuri neabeliene, adică pentru grupuri în care nu toate elementele comută, se obțin atît tipuri de simetrie nedegenerate, cît și tipuri de simetrie degenerate. De aceea, pentru sisteme atomice care din punctul de vedere al simetriei lor se raportează la grupuri neabeliene, alături de nivele nedegenerate există nivele degenerate, cărora le corespund cîte două sau mai multe stări. Există și sisteme atomice care, după simetria lor, fac parte din grupuri neabeliene și pentru care există doar nivele degenerate*.

Aici vom analiza tipurile de simetrie nedegenerate care se obțin pentru grupuri abeliene. Pentru grupuri abeliene finite, numărul tipurilor de simetrie este egal cu ordinul grupului, și putem efectua cu ușurință clasificarea acestor tipuri de simetrie, ceea ce conduce la clasificarea nivelelor de energie ale sistemelor care au simetria considerată.

Cazul cel mai simplu îl constituie grupurile de ordinul doi, care conțin două elemente: elementul unitate și elementul a, pentru care $ae = ea = a$ și $a^2 = e$. Asemenea grupuri sînt: grupul oglindirilor C_i în raport cu centrul de simetrie ($a = i$, unde i reprezintă operația de oglindire în raport cu centrul de simetrie), grupul oglindirilor C_s în planul de simetrie ($a = \sigma$, unde σ este operația de oglindire în plan), grupul de rotații în jurul axei de simetrie C_2 de ordinul doi ($a = C_2$, unde C_2 este operația de rotație cu 180°), grupul de permutări a două particule identice ($a = P_{12}$, unde P_{12} reprezintă operația de permutare a particulelor 1 și 2). Pentru aceste grupuri există două tipuri de simetrie opuse, deosebirea dintre ele putînd fi caracterizată, în formă generală, cu ajutorul semnelor + și −.

Deosebirea dintre tipurile de simetrie + și − pentru stările sistemelor atomice se determină prin comportarea diferită a funcțiilor de undă, care descriu stările considerate pentru operația de simetrie a (vezi p. 78): funcția de undă fie își păstrează semnul (tipul de simetrie +), fie și-l inversează (tipul de simetrie −).

Proprietatea de mai sus rezultă direct din invarianța pătratului modulului $|\psi|^2$ al funcției de undă, care determină probabilitatea diverselor valori ale coordonatelor x de care depinde această funcție de undă**. În cazul operației de simetrie a, funcția de undă, în general vorbind, se modifică și trece într-o nouă funcție ψ', însă $|\psi'|^2 = |\psi|^2$, prin urmare $\psi' = C\psi$, unde $|C| = 1$. Repetînd operația de simetrie, în virtutea relației $a^2 = e$ trebuie să obținem sistemul în starea neschimbată ψ; de exemplu, două oglindiri succesive ale sistemului în raport cu

* Drept exemplu de asemenea sisteme putem da atomi și molecule libere, care conțin un număr impar de electroni. Dubla degenerare pentru acestea se păstrează și într-un cîmp electric omogen. În cîmp magnetic, degenerarea se ridică (vezi p. 439).

** Prin x se înțelege totalitatea coordonatelor care descriu sistemul.

centrul de simetrie sau cu planul de simetrie, evident, nu vor putea modifica nimic. În același timp obținem o funcție de undă $\psi'' = C\psi' = C^2\psi = \psi$, de unde $C^2 = 1$ și $C = \pm 1$; prin urmare,

$$\psi' = \pm \psi. \tag{3.18}$$

În felul acesta, funcția de undă fie își păstrează semnul, fie și-l schimbă.

Două tipuri de stări ale sistemelor atomice, care după simetria lor fac parte din grupurile enumerate, se obișnuiește să fie denumite astfel:

pare și impare, pentru grupul oglindirilor în raport cu centrul de simetrie (C_i);

pozitive și negative, pentru grupul oglindirilor în raport cu planul de simetrie (C_s);

simetrice și antisimetrice față de axă, pentru grupul rotațiilor cu 180° în jurul axei de simetrie (C_2);

simetrice și antisimetrice, pentru grupul permutărilor a două particule identice (P).

Este esențial faptul că împărțirea stărilor în pare și impare față de oglindirea în raport cu centrul și în simetrice și antisimetrice față de permutarea a două particule identice se păstrează și atunci cînd sistemul are, în afara simetriei date, și alte tipuri de simetrie, de exemplu o simetrie față de rotațiile în jurul axei (grupul de rotații în jurul axei) sau în jurul unui punct fix (grupul tridimensional de rotații).

O importanță deosebită are clasificarea stărilor în stări simetrice și antisimetrice față de permutarea particulelor identice. În cazul existenței în sistem a cîtorva sau a numeroase particule identice de un anumit fel, toate stările sistemului trebuie să fie, fie simetrice, fie antisimetrice față de permutarea oricăror două particule de acest tip. După cum se poate arăta [142], dacă particulele au *un spin întreg* (nuclee pentru care $I = 0$, $I = 1$, $I = 2, \ldots$, vezi tabela 2.1, p. 55), toate stările sistemului sînt *simetrice* față de permutarea a două asemenea particule; dacă însă particulele au *un spin semiîntreg* (electron pentru care $s = 1/2$ și nuclee pentru care $I = 1/2, 3/2, \ldots$), toate stările sînt *antisimetrice* față de permutarea a două asemenea particule*.

Tipul funcțiilor de undă simetrice și antisimetrice se poate găsi cu ușurință pentru sisteme care conțin două particule identice. Exemple de asemenea sisteme îl constituie atomul de heliu și molecula de hidrogen, care conțin cîte doi electroni ce se mișcă, în primul caz, în cîmpul nucleului de heliu și, în cel de-al doilea, în cîmpul a doi protoni.

Pentru început vom neglija interacțiunea dintre particule. Dacă prima particulă se găsește în starea I, descrisă de funcția de undă $\psi_I(x_1)$, iar cea de-a doua în starea II, descrisă de funcția de undă $\psi_{II}(x_2)$, unde x_1 și x_2 reprezintă mulțimile coordonatelor respectiv ale primei și ale celei de-a doua particule, funcția de undă totală a sistemului este

$$\psi(x_1, x_2) = \psi_I(x_1)\,\psi_{II}(x_2). \tag{3.19}$$

În cazul unei permutări a particulelor obținem funcția de undă

$$\psi(x_2, x_1) = \psi_I(x_2)\,\psi_{II}(x_1), \tag{3.20}$$

care corespunde aceleiași energii.

* Primul caz corespunde statisticii cuantice Bose-Einstein, cel de al doilea caz statisticii cuantice Fermi-Dirac (vezi nota de la pag. 76).

Totuşi, amîndouă aceste funcţii nu satisfac condiţia de invarianţă pentru $|\psi|^2$ (vezi p. 86) : în general vorbind,

$$|\psi_I'(x_1)\,\psi_{II}'(x_2)|^2 \neq |\psi_I(x_2)\,\psi_{II}(x_1)|^2. \tag{3.21}$$

Proprietăţi regulate de simetrie (3.18) au funcţiile*

$$\psi_S = C_S[\psi(x_1, x_2) + \psi(x_2, x_1)] = C_S[\psi_I(x_1)\,\psi_{II}(x_2) + \psi_I(x_2)\,\psi_{II}(x_1)] \tag{3.22}$$

şi

$$\psi_A = C_A[\psi(x_1, x_2) - \psi(x_2, x_1)] = C_A[\psi_I(x_1)\,\psi_{II}(x_2) - \psi_I(x_2)\,\psi_{II}(x_1)]. \tag{3.23}$$

Dintr-o dată se vede că la o permutare a particulelor adică la o înlocuire a lui x_1 prin x_2 şi invers, prima funcţie *îşi păstrează* semnul, iar cea de-a doua *şi-l inversează*. În felul acesta funcţia ψ_S este *simetrică*, iar funcţia ψ_A *antisimetrică*.

Proprietăţile de simetrie se păstrează şi în cazul în care între particule există o interacţiune; numai că atunci funcţia totală $\psi(x_1, x_2)$ nu mai poate fi tratată ca produsul funcţiilor $\psi_I(x_1)$ şi $\psi_{II}(x_2)$. În cazul existenţei interacţiunii, energiile stărilor simetrică şi antisimetrică sînt în general diferite şi aceste stări nu mai sînt degenerate.

Dacă stările ambelor particule sînt identice, atunci, aşa cum rezultă din (3.23), funcţia antisimetrică devine identic nulă, de unde rezultă că *particulele descrise de funcţii antisimetrice nu se pot găsi în stări identice*. Acest principiu reprezintă formularea generală a *principiului lui Pauli*, pe care îl vom utiliza în viitor (vezi § 7.1 şi § 10.2).

Menţionăm că funcţia antisimetrică (3.23) poate fi scrisă sub formă de determinant

$$\psi_A = C_A \begin{vmatrix} \psi_I(x_1) & \psi_I(x_2) \\ \psi_{II}(x_1) & \psi_{II}(x_2) \end{vmatrix}. \tag{3.24}$$

Această expresie poate fi generalizată şi pentru cazul cîtorva sau al multor particule identice. Obţinem atunci funcţia antisimetrică sub formă de determinant

$$\psi_A = C_A \begin{vmatrix} \psi_I(x_1) & \psi_I(x_2) & \ldots & \psi_I(x_k) \\ \psi_{II}(x_1) & \psi_{II}(x_2) & \ldots & \psi_{II}(x_k) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}, \tag{3.25}$$

care îşi schimbă semnul la permutarea a două particule, adică a două coloane, şi devine nul dacă două particule se găsesc în stări identice, deoarece atunci două dintre linii vor fi identice.

Pentru grupurile abeliene de ordin finit $r > 2$, clasificarea celor r tipuri de simetrie ce se obţin este diferită după structura grupului, care poate fi diferită. De exemplu, grupurile de ordinul patru pot fi de două tipuri : ciclice şi neciclice.

Un exemplu de grup ciclic este grupul de rotaţii C_4 în jurul axei de simetrie de ordinul patru, care include operaţiile

$$a = C_4,\ b = C_4^2 = C_2 = b^{-1},\ c = C_4^3 = a^{-1},\ e = C_4^4 = C_1. \tag{3.26}$$

În acest caz se obţin patru tipuri de simetrie, dintre care unul este simetric faţă de axă, altul antisimetric (vezi p. 87), iar restul de două au proprietăţi mai complicate.

Pentru grupul ciclic de ordinul n, avem $a^n = e$ şi funcţia de undă rămîne neschimbată la o repetare de r ori a operaţiei a, adică, dacă pentru operaţia a are loc $\psi' = C\psi$,

* C_S şi C_A sînt factori de normare.

atunci $C^n\psi = \psi$ şi $C^n = 1$, $C = \sqrt[n]{1}$ (vezi p. 87). Dat fiind că $1 = e^{2\pi i m}$, unde m este un număr întreg, atunci $C = e^{2\pi i \frac{m}{n}}$ şi avem n valori diferite posibile ale lui C:

$$e^{2\pi i\frac{1}{n}},\ e^{2\pi i\frac{2}{n}},\ \ldots,\ e^{2\pi i\frac{n-1}{n}},\ e^{2\pi i\frac{n}{n}} = 1. \tag{3.27}$$

Se obţin astfel n tipuri diferite de simetrie pentru care funcţiile de undă, la efectuarea operaţiei a, se înmulţesc cu nişte factori (3.27). Pentru un grup ciclic de ordinul patru, valorile lui C sînt

$$e^{i\frac{\pi}{2}} = i,\ e^{i\pi} = -1,\ e^{i\frac{3\pi}{2}} = -e^{-i\frac{\pi}{2}} = -i,\ e^{i2\pi} = 1. \tag{3.28}$$

În afară de funcţia simetrică ($C = 1$, $\psi' = \psi$) şi funcţia antisimetrică ($C = -1$, $\psi' = -\psi$) se obţin funcţii care la aplicarea operaţiei a se înmulţesc cu i ($\psi' = i\psi$) şi $-i$ ($\psi' = -i\psi$).

Un exemplu de grup neciclic de ordinul patru este grupul D_2 al rotaţiilor cu 180° în jurul a trei axe perpendiculare între ele (vezi p. 82), pentru care

$$a^2 = b^2 = c^2 = e,\quad ab = ba = c,\quad bc = cb = a,\quad ca = ac = b. \tag{3.29}$$

Fiecare dintre cele patru tipuri posibile de simetrie se poate caracteriza cu ajutorul semnelor + şi — faţă de două operaţii, de exemplu faţă de a şi b ; atunci proprietăţile faţă de cea de-a treia operaţie sînt determinate de legea înmulţirii (3.1).

Obţinem astfel următoarele patru combinaţii ale proprietăţilor + şi — :

operaţia $a = C_2^{(x)}$	operaţia $b = C_2^{(y)}$	operaţia $c = C_2^{(z)} = C_2^{(y)}C_2^{(x)} = ba$
+	+	+
+	—	—
—	+	—
—	—	+

Funcţia de undă pentru primul tip de simetrie este simetrică faţă de toate operaţiile ; funcţiile de undă pentru celelalte trei tipuri sînt simetrice faţă de una dintre rotaţii şi antisimetrice faţă de celelalte două. De exemplu, pentru funcţia corespunzătoare rîndului patru din (3.30), se poate scrie

$$C_2^{(x)}\psi = \psi,\ C_2^{(y)}\psi = -\psi,\ C_2^{(z)}\psi = C_2^{(y)}C_2^{(x)}\psi = \psi. \tag{3.31}$$

Grupul rotaţiilor în jurul axei, adică grupul tuturor rotaţiilor posibile în jurul axei C_∞ de ordin infinit, este un grup abelian infinit. În cazul acestuia se obţine un număr infinit de tipuri de simetrie degenerate, care corespund diferitelor valori posibile ale proiecţiei momentului cinetic, fie întregi

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \tag{3.32a}$$

fie semiîntregi

$$m = \pm\frac{1}{2},\ \pm\frac{3}{2},\ \pm\frac{5}{2},\ \pm\frac{7}{2}, \ldots \tag{3.32b}$$

Cu ocazia aplicării operației $C\varphi_1$ de rotire cu unghiul φ_1, funcțiile de undă corespunzătoare
se înmulțesc cu factorul $e^{im\varphi_1}$. Pentru valorile semiîntregi ale lui m, funcțiile de undă pentru
$\varphi = 2\pi$ se înmulțesc prin -1, iar pentru $\varphi_1 = 4\pi$ se înmulțesc cu $+1$, cu alte cuvinte sînt funcții
cu dublu semn.

Cuantificarea proiecției momentului cinetic, discutată în § 2.3, inclusiv cazul valorilor
lui m semiîntregi, se poate obține pornind de la grupul de rotații în jurul axei de simetrie C_∞.
Se poate demonstra în acest caz că funcțiile de undă se înmulțesc cu ocazia rotației $C\varphi_1$ cu
$e^{im\varphi_1}$ cu m întregi sau semiîntregi, de unde rezultă că ele trebuie să fie de forma $e^{im\varphi}$, iar aceasta
conduce la valori posibile ale proiecției momentului cinetic egale cu $\hbar m$.

Cazul axei de simetrie C_n de ordin finit poate fi obținut din cazul
general al axei de simetrie C_∞ de ordin infinit (amănunte în legătură cu
acest caz vezi în [15], p. 115).

Este esențial faptul că grupul de rotații în jurul axei rămîne abelian
și în cazul asocierii la rotațiile din jurul axei a unei oglindiri în raport cu
un plan perpendicular față de această axă. Tipurile de simetrie rămîn, ca și
înainte, nedegenerate și se caracterizează cu ajutorul numărului cuantic m.
De o asemenea simetrie $(C_{\infty h})$ se bucură sistemele atomice aflate în cîmp
magnetic omogen, lucru care conduce la o despicare totală a nivelelor de
energie degenerate (în privința lui m) în lipsa cîmpului (vezi p. 77).

§ 3.4. TIPURILE DE SIMETRIE DEGENERATE

Să analizăm acum tipurile de simetrie degenerate. Ele se obțin în cazul grupurilor neabeliene (vezi p. 86).

În cazul grupurilor neabeliene de ordin finit se obțin tipuri de simetrie
degenerate pentru care, în cele mai importante cazuri pentru spectroscopie,
gradul de degenerescență este egal cu *doi* sau *trei*, tipuri de simetrie dublu
sau triplu degenerate. Această situație are loc în cazul moleculelor polia-
tomice neliniare, ale căror configurații de echilibru se referă la grupuri
punctuale de simetrie cu axe de simetrie avînd un ordin superior lui doi și
vor fi discutate în amănunt în capitolul 22, în legătură cu simetria vibra-
țiilor moleculelor.

Pentru grupurile neabeliene de ordin infinit, în cazul grupului de ro-
tații în jurul axei însoțit de oglindiri în raport cu planele de simetrie σ_v
care trec prin această axă, se obțin tipuri de simetrie dublu degenerate.
Fiecare asemenea tip de simetrie corespunde unei anumite valori absolute
$|m|$ a proiecției momentului cinetic. De o asemenea simetrie $|C_{\infty v}|$ se bu-
cură sistemele atomice care se găsesc într-un cîmp electric omogen.

În cazul grupului tridimensional de rotații, adică în cazul existenței
unei simetrii sferice, se obțin, așa cum s-a menționat în § 3.1 (vezi p. 76),
tipuri de simetrie degenerate, corespunzătoare diverselor valori posibile ale
numărului cuantic J, iar gradul de degenerescență $g = 2J + 1$, în principiu,
poate fi oricît de mare.

La legea de cuantificare a pătratului momentului cinetic se poate ajunge
dacă se pornește de la existența simetriei sferice și, folosind metodele teoriei

grupurilor, se găsesc toate tipurile de simetrie posibile pentru grupul tridimensional de rotație. Se obțin tipuri de simetrie pentru care numărul g de stări legate între ele poate fi egal cu orice număr întreg:

$$g = 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ \ldots \tag{3.33}$$

Pentru totalitatea unor g asemenea stări se poate arăta că ea corespunde valorii pătratului momentului cinetic determinat de formula $\mathbf{J}^2 = J\,(J+1)$, adică de legea de cuantificare (2.11). În acest caz, numărul cuantic J este determinat de numărul g al stărilor legate între ele cu ajutorul relației $g = 2J + 1$, prin urmare capătă orice valori pozitive, întregi (în cazul unui g impar) și semiîntregi (pentru un g par) *.

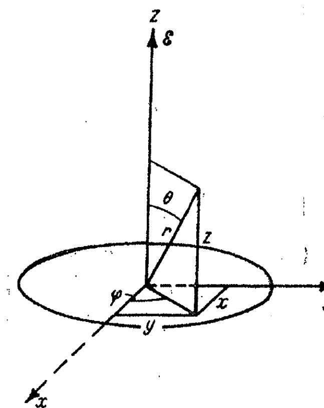


Fig. 3.5 — Atomul de hidrogen într-un cîmp electric omogen.

Folosind metodele teoriei grupurilor, se poate de asemenea deduce legea cuantică (2.21) — (2.24) de compunere a momentelor cinetice. Din punctul de vedere al proprietăților de simetrie, această lege leagă tipurile de simetrie degenerate ale sistemului ca un tot de tipurile de simetrie degenerate inițiale ale părților componente din sistem. În acest caz, suma gradelor de degenerescență pentru tipurile de simetrie ce se obține pentru sistemul luat în ansamblu este egală cu produsul gradelor de degenerescență corespunzătoare tipurilor inițiale de simetrie ale părților sistemului:

$$\sum_{J=|J_1-J_2|}^{J_1+J_2} g_J = g_{J_1}\, g_{J_2} \tag{3.34}$$

sau

$$\sum_{J=|J_1-J_2|}^{J_1+J_2} (2J+1) = (2J_1+1)\ (2J_2+1), \tag{3.35}$$

așa cum s-a discutat mai înainte (vezi p. 60).

Existența tipurilor de simetrie degenerate pentru cazul grupurilor neabeliene este condiționată de faptul că printre operațiile de simetrie care constituie grupul neabelian există totdeauna operații care nu transformă identic funcțiile de undă (pînă la un factor), ci una într-alta sau într-un mod și mai complicat. Datorită acestui fapt, funcțiile de undă a două sau a

* Faptul dacă J va fi întreg sau semiîntreg este condiționat nu de proprietățile grupului tridimensional de rotații, ci de proprietățile sistemelor atomice studiate. Valorile întregi se obțin în cazul sistemelor atomice care conțin un număr par de particule cu spin semiîntreg (electroni și nuclee cu spin semiîntreg). Valorile semiîntregi se obțin în cazul sistemelor atomice care conțin un număr impar de asemenea particule.

cîtorva stări (şi uneori chiar a multora) se constată a fi indisolubil legate între ele şi unor asemenea stări le corespunde în mod obligatoriu o aceeaşi energie, adică are loc degenerarea.

Să explicăm cele spuse folosind exemplul concret al atomului de hidrogen aflat într-un cîmp electric omogen de intensitate $\mathcal{E}$. Operatorul energiei este de forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - \frac{e^2}{r} + e\mathcal{E}z \tag{3.36}$$

şi diferă de operatorul energiei (3.13) prin adăugarea energiei potenţiale $e\mathcal{E}z$ a electronului în cîmpul electric, a cărui direcţie se ia drept direcţia axei z (fig. 3.5). Spre deosebire de operatorul (3.13), operatorul (3.36) îşi păstrează forma numai pentru transformări ortogonale de tipul

$$\left.\begin{aligned} x' &= a_{xx}\, x + a_{xy}\, y, \\ y' &= a_{yx}\, x + a_{yy}\, y, \\ z' &= z, \end{aligned}\right\} \tag{3.37}$$

care includ rotaţiile în jurul axei z cu un unghi oarecare şi oglindirile în raport cu orice plan care trece prin axa z, în particular în raport cu planul xz (pentru această oglindire $x' = x$, $y' = -y$, $z' = z$). În felul acesta, operatorul energiei rămîne invariant faţă de toate operaţiile grupului de rotaţii în jurul axei însoţit de oglindiri în raport cu plane care trec prin axă (grupurile $C_{\infty v}$).

Funcţiile de undă ale operatorului energiei corespunzătoare unor anumite valori ale proiecţiei momentului cinetic orbital sînt de forma (vezi (2.20))

$$\psi_m = \psi_0\, e^{im\varphi}, \tag{3.38}$$

unde m este numărul cuantic magnetic orbital, iar ψ_0 nu depinde de φ *.

Să analizăm transformarea funcţiilor ψ_m şi ψ_{-m} corespunzătoare unui $|m|$ dat. În cazul rotaţiei C_{φ_1} cu unghiul φ_1, adică în cazul înlocuirii unghiului φ prin unghiul $\varphi' = \varphi - \varphi_1$, funcţia ψ_m se înmulţeşte cu $e^{-im\varphi_1}$, iar funcţia ψ_{-m} cu $e^{im\varphi_1}$ şi obţinem astfel funcţiile

$$\left.\begin{aligned} \psi'_m &= e^{-im\varphi_1}\, \psi_m, \\ \psi'_{-m} &= e^{im\varphi_1}\, \psi_{-m}. \end{aligned}\right\} \tag{3.39}$$

În cazul operaţiei de oglindire σ_v în raport cu planul xz, unghiul φ îşi inversează semnul (vezi fig. 3.5), funcţia $\psi_m = \psi_0\, e^{im\varphi}$ se transformă în $\psi_0\, e^{-im\varphi}$, adică în ψ_{-m} şi invers, funcţia $\psi_{-m} = \psi_0\, e^{-im\varphi}$ se transformă în $\psi_m = \psi_0\, e^{im\varphi}$. Obţinem astfel funcţiile

$$\left.\begin{aligned} \psi''_m &= \psi_{-m}, \\ \psi''_{-m} &= \psi_m. \end{aligned}\right\} \tag{3.40}$$

Ecuaţia undei

$$\hat{H}\,\psi_m = E\,\psi_m \tag{3.41}$$

se transformă în ecuaţia

$$\hat{H}''\,\psi''_m = E\,\psi''_m. \tag{3.42}$$

În virtutea invarianţei operatorului energiei

$$\hat{H}'' = \hat{H} \tag{3.43}$$

* Ea depinde de coordonatele r şi θ (vezi fig. 3.5 şi p. 209).

şi în conformitate cu prima relaţie (3.40), ecuaţia (3.42) capătă forma

$$\hat{H}\,\psi_{-m} = E\,\psi_{-m}, \tag{3.44}$$

prin urmare funcţia ψ_{-m} corespunde aceleiaşi valori E a energiei ca şi funcţia ψ_m, adică trebuie să aibă loc o dublă degenerare.

Observăm că, în cazul operaţiilor de simetrie, funcţiile ψ_m şi ψ_{-m} se transformă liniar, şi anume în aşa fel încît nu le putem separa între ele. Într-adevăr, dacă am fi luat în locul funcţiilor ψ_m şi ψ_{-m} combinaţiile lor liniare

$$\left.\begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{2}(\psi_m + \psi_{-m}) = \frac{1}{2}\psi_0 (e^{im\varphi} + e^{-im\varphi}) = \psi_0 \cos m\varphi, \\ \psi_- &= \frac{1}{2i}(\psi_m - \psi_{-m}) = \frac{1}{2i}\psi_0 (e^{im\varphi} - e^{-im\varphi}) = \psi_0 \sin m\varphi, \end{aligned}\right\} \tag{3.45}$$

la o oglindire în raport cu planul xz funcţiile ψ_+ şi ψ_- s-ar fi transformat identic, însă la o rotaţie cu un unghi $\frac{\pi}{2m}$ $\left(\varphi' = \varphi - \frac{\pi}{2m}\right)$ ele s-ar fi transformat una într-alta.

Transformările liniare ale funcţiilor ψ_m şi ψ_{-m} în cazul operaţiilor de simetrie C_φ şi σ_v constituie un grup pentru care fiecare element corespunde unei anumite operaţii a grupului iniţial $C_{\infty v}$. Transformările liniare corespunzătoare formează un grup omomorf grupului dat şi se numesc *reprezentări* (imagini) ale acestui grup. În felul acesta am găsit reprezentarea grupului $C_{\infty v}$.

Numărul funcţiilor care se transformă una în alta determină *dimensiunea* reprezentării. În cazul dat, ea este egală cu doi şi reprezentarea este *bidimensională*. Dacă funcţia se transformă identic la toate operaţiile de simetrie (pînă la un factor), atunci avem o reprezentare *unidimensională*.

Reprezentarea pentru care nu se pot alege funcţii în aşa fel încît ele să se transforme distinct şi nu una în alta poartă denumirea de *ireductibilă*. Un exemplu de reprezentare ireductibilă a grupului $C_{\infty v}$ îl constituie transformările liniare ale funcţiilor ψ_m şi ψ_{-m}.

Reprezentarea pentru care se pot alege funcţii în aşa fel încît ele să se transforme distinct se numeşte *reductibilă*. Un exemplu îl constituie reprezentarea formată de funcţiile (3.19) şi (3.20) în cazul grupului de permutări. Aceste funcţii se transformă una într-alta cu ocazia operaţiei de permutare, însă combinaţiile lor liniare (3.22) şi (3.23), spre deosebire de combinaţiile liniare (3.45), se transformă distinct. Cu ajutorul trecerii de la (3.19) şi (3.20) la (3.22) şi (3.23) se reuşeşte *să se reducă* reprezentarea.

Pentru fiecare grup se pot găsi toate reprezentările ireductibile. Ele sînt acelea care determină tipurile posibile de simetrie, iar dimensiunea fiecărei reprezentări ne dă gradul de degenerescenţă al tipului corespunzător de simetrie.

În cazul general al unei reprezentări r-dimensionale, transformarea liniară r a funcţiilor proprii ale operatorului energiei la o operaţie de simetrie a se poate scrie sub forma

$$\psi'_\beta = \sum_{\alpha=1}^{r} a_{\beta\alpha}\,\psi_\alpha \qquad (\beta = 1, 2, \ldots r). \tag{3.46}$$

În cazul operaţiei de simetrie b obţinem transformarea

$$\psi''_\gamma = \sum_{\beta=1}^{r} b_{\gamma\beta}\,\psi'_\beta \qquad (\gamma = 1, 2, \ldots r). \tag{3.47}$$

Operaţiei de simetrie $c = ba$ îi va corespunde, conform (3.46) şi (3.47), transformarea liniară

$$\psi''_\gamma = \sum_{\beta=1}^{r} b_{\gamma\beta}\,\psi'_\beta = \sum_{\beta,\alpha=1}^{r} b_{\gamma\beta}\,a_{\beta\alpha}\,\psi_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{r} c_{\gamma\alpha}\,\psi_\alpha, \tag{3.48}$$

unde

$$c_{\gamma\alpha} = \sum_{\beta=1}^{r} b_{\gamma\beta}\, a_{\beta\alpha}\,. \qquad (3.49)$$

Formula (3.49) reprezintă legea de înmulţire a matricelor transformărilor liniare (3.46) şi (3.47). Vedem astfel că fiecărei operaţii de simetrie îi corespunde o anumită matrice a reprezentării; produsului operaţiilor de simetrie îi corespunde produsul matricelor. Se observă cu uşurinţă că unei operaţii identice îi corespunde o matrice-unitate, iar operaţiei inverse matricea inversă. Legea de asociativitate (3.7) pentru transformările liniare se respectă şi ea, adică totalitatea matricelor transformărilor liniare ale funcţiilor de undă în cazul operaţiilor de simetrie constituie într-adevăr un grup corespunzător grupului de operaţii de simetrie, faţă de care operatorul energiei este invariant.

Cazul cel mai simplu al reprezentărilor îl constituie reprezentările unidimensionale. Pentru ele, fiecare matrice se reduce la un singur coeficient, cu care se înmulţeşte funcţia de undă în cazul operaţiei de simetrie corespunzătoare. De exemplu, pentru grupul de rotaţii cu 180° în jurul a trei axe perpendiculare între ele (vezi p. 89), D_2, cele patru tipuri posibile de simetrie (3.30) se caracterizează prin următorii coeficienţi:

Tipul de simetrie	Operaţia de simetrie			
	$e = C_1$	$a = C_2^{(x)}$	$b = C_2^{(y)}$	$c = C_2^{(z)}$
A	1	1	1	1
B_a	1	1	−1	−1
B_b	1	−1	1	−1
B_c	1	−1	−1	1

(3.50)

Fiecare rînd dă o reprezentare unidimensională a grupului analizat, iar coeficienţii 1 şi −1 care apar în rîndul respectiv satisfac legea de grup (3.29).

Pentru grupul considerat de rotaţii în jurul axei $C_{\infty v}$ avem reprezentări bidimensionale ireductibile care se caracterizează prin următoarele matrici *:

Operaţiile de simetrie

$$e = C_1: \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \qquad C_{\varphi_1}: \begin{vmatrix} e^{-im\varphi_1} & 0 \\ 0 & e^{im\varphi_1} \end{vmatrix} \qquad \sigma_v: \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \qquad (3.51)$$

Diversele reprezentări diferă prin valorile lui $|m|$.

Pentru grupul tridimensional de rotaţii se obţin reprezentările ireductibile D_J, avînd dimensiunea $g = 2J + 1$ **, conform cărora se transformă $2J + 1$ funcţii proprii ψ_{Jm} ale operatorilor $\hat{J}^2$ şi $\hat{J}_z$ (J dat, $m = J, J-1, \ldots, -J$; vezi p. 56). Aceste funcţii se transformă identic (pînă la factorul $e^{im\varphi_1}$) în cazul unor rotaţii în jurul axei z cu orice unghi φ_1, însă pentru alte rotaţii din grupul considerat (de exemplu în jurul axelor x sau y) se transformă una într-alta şi se constată a fi legate indisolubil între ele, formînd o reprezentare ireductibilă. Cu alte cuvinte, nu se pot găsi asemenea combinaţii liniare de funcţii ψ_{Jm} care să se transforme fiecare identic sau cel puţin în conformitate cu reprezentările cu dimensiunea $g' < g$, adică în mod reductibil.

---

* Pentru obţinerea relaţiei (3.51) trebuie scrise (3.39) şi (3.40) sub forma (3.46), de exemplu pentru operaţia σ_v:

$$\left.\begin{aligned} \psi''_{m} &= 0\cdot\psi_m + 1\cdot\psi_{-m}\,, \\ \psi''_{-m} &= 1\cdot\psi_m + 0\cdot\psi_{-m}\,. \end{aligned}\right\}$$

Pentru operaţia identică e, avem $\psi'_m = \psi_m$ şi $\psi'_{-m} = \psi_{-m}$, ceea ce dă matricea-unitate.

** Reprezentările grupului de rotaţii tridimensionale, corespunzătoare valorii date a lui J, se notează de obicei cu simbolul D_J.

Să analizăm compunerea momentelor cinetice. Să presupunem că două părţi ale unui sistem complex sînt descrise cu ajutorul funcţiilor de undă $\psi_{J_1 m_1}$ ($m_1 = J_1, J_1 - 1, \ldots, -J_1$), care se transformă conform reprezentării ireductibile D_{J_1} cu o dimensiune $g_1 = 2J_1 + 1$, şi al funcţiilor de undă $\psi_{J_2 m_2}$ ($m_2 = J_2, J_2 - 1, \ldots, -J_2$), care se transformă conform reprezentării ireductibile D_{J_2} cu dimensiunea $g_2 = 2J_2 + 1$. Funcţiile de undă ale întregului sistem $\psi_{J_1 m_1 ; J_2 m_2} = \psi_{J_1 m_1}\, \psi_{J_2 m_2}$ (vezi (2.34)), al căror număr este $(2J_1 + 1)\,(2J_2 + 1)$, se vor transforma conform reprezentării cu dimensiunea $(2J_1 + 1)\cdot(2J_2 + 1)$, numită de obicei *produs direct* al reprezentărilor D_{J_1} şi D_{J_2} şi notat cu $D_{J_1} \times D_{J_2}$. Se constată că această reprezentare este reductibilă *. Se pot găsi asemenea combinaţii liniare ale funcţiilor de undă $\psi_{J_1 m_1 ; J_2 m_2}$ care se vor transforma între ele în mod ireductibil, conform reprezentărilor $D_{J_1+J_2}, D_{J_1+J_2-1}, \ldots, D_{J_1-J_2}$; suma dimensiunilor se determină cu ajutorul formulei (3.35). Combinaţiile liniare ce se obţin sînt de forma (2.37), iar coeficineţii $C^{Jm}_{m_1 m_2}$ din această formulă (coeficienţii Clebsch-Gordan) pot fi scrişi şi sub formă explicită [137], [138].

Rezultatul definitiv al reducerii reprezentării $D_{J_1} \times D_{J_2}$ se poate scrie sub formă prescurtată:

$$D_{J_1} \times D_{J_2} = D_{J_1+J_2} + D_{J_1+J_2-1} + \ldots + D_{|J_1-J_2|}. \qquad (3.52)$$

Reprezentarea reductibilă se descompune în reprezentări ireductibile. Tocmai aceasta este legea de compunere a momentelor cinetice.

Descompunerea reprezentărilor reductibile în reprezentări ireductibile atît în cazul analizat, cît şi în alte cazuri se efectuează cu ajutorul utilizării proprietăţilor *caracterelor*, adică a sumelor coeficienţilor diagonali ** ai matricelor reprezentării. Pentru transformările (3.46)—(3.48), caracterele matricelor corespunzătoare sînt

$$\chi_a = \sum_{\alpha=1}^{r} a_{\alpha\alpha},\ \chi_b = \sum_{\beta=1}^{r} b_{\beta\beta},\ \chi_c = \sum_{\gamma=1}^{r} c_{\gamma\gamma}. \qquad (3.53)$$

În cazul particular al reprezentării (3.51), avem

$$\chi_{C_1} = 2,\ \chi_{C_{\varphi_1}} = e^{-im\varphi_1} + e^{im\varphi_1} = 2\cos m\varphi_1,\ \chi_{\sigma_v} = 0. \qquad (3.54)$$

Proprietatea cea mai importantă a caracterelor este invarianţa lor la trecerea de la funcţiile de undă iniţiale la combinaţiile liniare ale acestor funcţii***. Aici nu vom discuta mai mult despre proprietăţile caracterelor; le vom mai întîlni în capitolul 22, cu ocazia discutării problemei privind simetria vibraţiilor moleculelor.

---

* Cu excepţia cazului în care una dintre reprezentările D_{J_1} sau D_{J_2} (sau amîndouă) sînt unidimensionale.

** Suma coeficienţilor diagonali ai matricei se numeşte de asemenea *urmă*.

*** De aici rezultă imediat că caracterele matricelor unei reprezentări reductibile sînt egale cu sumele caracterelor matricelor reprezentărilor ireductibile în care se descompune reprezentarea reductibilă dată.

4

Probabilitățile tranzițiilor și regulile de selecție

§ 4.1. PROBABILITĂȚILE TRANZIȚIILOR SPONTANE ȘI FORȚATE

Principalele caracteristici cuantice ale proceselor de emisie și de absorbție sînt probabilitățile tranzițiilor corespunzătoare (vezi § 1.3.). Emisia poate fi *spontană*, adică decurgînd în lipsa acțiunii unei radiații exterioare (a fotonilor), în virtutea unor legi interne proprii sistemului atomic, și *forțată*, decurgînd ca rezultat al acțiunii unei radiații exterioare; absorbția este totdeauna *forțată*. De aceea tranzițiile radiative dintre două nivele de energie date, cel superior E_i și cel inferior E_k, se caracterizează cu ajutorul *probabilității de emisie spontană, probabilității de emisie forțată și probabilității de absorbție.*

Tratarea probabilistică a proceselor de emisie și de absorbție a fost dată pentru prima oară de către Einstein în 1916 [182], cu ocazia studiului din punct de vedere cuantic al echilibrului dintre radiație și substanță (vezi deducerea formulei lui Planck, după Einstein în § 5.2). Pentru caracterizarea probabilităților tranzițiilor, el a introdus niște coeficienți care au căpătat denumirea de coeficienții lui Einstein (vezi mai jos).

Probabilitățile tranzițiilor corespunzătoare pot fi definite dacă se consideră procesele elementare de modificare a energiei sistemelor atomice ca fiind instantanee și considerînd că fiecare proces se poate produce în orice moment de timp, independent de celelalte procese de același tip (independența statistică a proceselor aleatorii).

Să presupunem că există un colectiv de particule identice, atomi sau molecule *, care pot emite și absorbi fotoni de frecvență $\nu = \nu_{ik} = \frac{1}{h}(E_i - E_k)$.

Numărul $Z_{ik}^{(sp)}$ de fotoni emiși spontan în unitatea de timp este proporțional cu populația N_i a nivelului superior, adică cu numărul particulelor excitate avînd energia E_i; se poate scrie

$$Z_{ik}^{(sp)} = A_{ik} N_i. \tag{4.1}$$

* Asemenea particule pot fi și nuclee. În cazul sistemelor condensate, în locul colectivului real de particule putem analiza un colectiv virtual de exemplare din sistemul dat: un ansamblu statistic; o serie de rezultate expuse în acest capitol și în cele următoare sînt valabile și pentru sisteme condensate.

Cu această ocazie se presupune independenţa procesului elementar de emisie a fotonului de concentraţia particulelor, lucru valabil în particular în cazul unui gaz de densitate nu prea mare şi în care particulele interacţionează slab.

Menţionăm că formula (4.1) este aplicabilă atît cînd populaţia nu variază în timp (procese staţionare), cît şi cînd variază. În ultimul caz, $Z_{ik}^{(sp)}$ va fi o funcţie de timp (vezi p. 100).

Coeficientul constant de proporţionalitate

$$A_{ik} = \frac{Z_{ik}^{(sp)}}{N_i} \tag{4.2}$$

este egal cu numărul de fotoni de frecvenţă ν emişi spontan în unitatea de timp care revin unei particule excitate de energie E_i, sau, cu alte cuvinte, este egal cu fracţiunea din numărul de particule care emit spontan asemenea fotoni în unitatea de timp. Coeficientul în cauză se numeşte probabilitatea de emisie spontană, sau *coeficientul lui Einstein pentru emisia spontană* (coeficientul A). Aceasta este o mărime raportată la unitatea de timp şi avînd dimensiunea inversă cu cea a timpului. În cazul în care timpul se măsoară în secunde, A_{ik} se exprimă în s^{-1}.

Numărul $Z_{ik}^{(abs)}$ de fotoni absorbiţi în unitatea de timp este proporţional cu populaţia N_k a nivelului inferior, adică cu numărul de particule cu energia E_k, şi, datorită faptului că absorbţia este un proces forţat, cu *densitatea de radiaţie* $\rho(\nu)$ de frecvenţă dată, adică cu energia fotonilor din unitatea de volum $\rho(\nu) = n(\nu)h\nu$, unde $n(\nu)$ este numărul de fotoni de frecvenţă $\nu = \nu_{ik}$ din unitatea de volum *.

Se poate scrie

$$Z_{ki}^{(abs)} = B_{ki} N_k \rho(\nu). \tag{4.3}$$

Observaţiile făcute mai sus cu privire la formula (4.1) sînt valabile şi în privinţa formulei (4.3).

Coeficientul constant de proporţionalitate

$$B_{ki} = \frac{1}{\rho(\nu)} \frac{Z_{ki}^{(abs)}}{N_k} \tag{4.4}$$

este egal cu numărul de fotoni de frecvenţă $\nu = \nu_{ik}$ absorbiţi în unitatea de timp raportaţi la o particulă de energie E_k şi la unitatea de densitate de radiaţie. Acest coeficient se numeşte *coeficientul lui Einstein pentru absorbţie* (coeficientul B). Produsul $B_{ki}\rho(\nu) = \frac{Z_{ki}^{(abs)}}{N_k}$ avînd, ca şi coeficientul A_{ik}, o dimensiune inversă dimensiunii timpului, este egal cu fracţiunea de particule care absorb fotoni de frecvenţă $\nu = \nu_{ik}$ în unitatea de timp şi reprezintă probabilitatea de absorbţie. De aceea coeficientul B_{ki} este probabilitatea de absorbţie, calculată pentru unitatea de densitate de radiaţie $\rho(\nu)$ care condiţionează tranziţiile forţate.

* Mărimile $\rho(\nu)$ şi $n(\nu)$ se pot referi la o radiaţie strict monocromatică de frecvenţă ν sau pot fi calculate pentru un interval-unitate de frecvenţe; pentru amănunte vezi § 5.5.

În sfîrşit, numărul de fotoni $Z_{ik}^{(fort)}$ de frecvenţă $\nu = \nu_{ik}$ emişi în unitatea de timp ca urmare a acţiunii radiaţiei de densitate $\rho(\nu)$, adică cu ocazia tranziţiilor forţate de pe nivelul superior E_i pe nivelul inferior E_k, este proporţional cu N_i şi $\rho(\nu)$. Analog cu (4.3) se poate scrie

$$Z_{ik}^{(fort)} = B_{ik} N_i \rho(\nu). \tag{4.5}$$

Coeficientul constant de proporţionalitate

$$B_{ik} = \frac{1}{\rho(\nu)} \frac{Z_{ik}^{(fort)}}{N_i} \tag{4.6}$$

se numeşte *coeficientul lui Einstein pentru emisia forţată*, iar $B_{ik}\rho(\nu) = \frac{Z_{ik}^{(fort)}}{N_i}$ reprezintă probabilitatea de emisie forţată.

Menţionăm că o deosebire importantă între emisia forţată şi cea spontană constă (în afara faptului că este condiţionată de radiaţie) în aceea că, în timp ce emisia spontană a fotonului poate avea loc în orice direcţie, emisia forţată are loc după direcţia de propagare a radiaţiei incidente pe particulă; dacă această radiaţie este polarizată, atunci polarizaţia emisiei spontane coincide cu polarizaţia radiaţiei incidente.

Trebuie subliniat că radiaţia forţată este un proces opus absorbţiei; el poate fi privit ca o absorbţie negativă. Deşi sensul procesului de emisie spontană este opus aceluia al procesului de absorbţie, ele se deosebesc esenţial prin aceea că emisia spontană nu depinde de acţiunea radiaţiei exterioare, iar absorbţia este determinată tocmai de această acţiune. Absorbţia şi emisia spontană sînt amîndouă procese forţate *; deosebirea lor constă în aceea că sub acţiunea radiaţiei, cu ocazia unui proces elementar de absorbţie, numărul fotonilor de frecvenţă ν scade cu o unitate, iar cu ocazia unui proces elementar de emisie forţată creşte cu o unitate. Coeficienţii B_{ki} şi B_{ik}, cum şi probabilităţile $B_{ki}\rho(\nu)$ şi $B_{ik}\rho(\nu)$ corespunzătoare lor, sînt legate între ele, aşa cum arată teoria cuantică într-un mod foarte simplu:

$$g_k B_{ki} = g_i B_{ik}, \tag{4.7}$$

unde g_k şi g_i sînt gradele de degenerescenţă (ponderile statistice) ale nivelelor E_k şi E_i. Pentru tranziţiile dintre nivele nedegenerate ($g_i = g_k = 1$) $B_{ki} = B_{ik}$, ceea ce constituie cazul particular al relaţiei generale dintre probabilităţile proceselor elementare direct şi invers care au loc cu ocazia tranziţiilor dintre două stări cuantice, conform căreia aceste probabilităţi sînt egale între ele.

Între coeficienţii lui Einstein A_{ik} şi B_{ki} există o relaţie destul de importantă:

$$A_{ik} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{g_k}{g_i} B_{ki}. \tag{4.8}$$

* Termenul „forţată" nu se utilizează atunci cînd se vorbeşte de absorbţie, pentru simplu motiv că aceasta este totdeauna forţată.

Această relație permite să se calculeze probabilitatea de emisie spontană dacă se cunoaște probabilitatea de absorbție * și invers.

Relația (4.8) a fost stabilită pentru prima oară de către Einstein [182] și poate fi riguros fundamentată cu ajutorul metodelor electrodinamicii cuantice [140].

§ 4.2. TIMPUL DE VIAȚĂ AL STĂRILOR EXCITATE

De probabilitățile tranzițiilor este legată una dintre cele mai importante caracteristici ale stărilor excitate, *timpul* lor *de viață*, care determină în particular durata postluminescenței după întreruperea excitării (vezi p. 27). Timpul de viață depinde de probabilitățile de emisie spontană A_{ik}. Această dependență se obține cu ușurință pornind de la relația (4.1).

Să urmărim descreșterea numărului N_i de particule excitate în timp ca urmare a pierderii de energie, condiționată de emisia spontană a fotonilor și considerînd că la momentul inițial $t = 0$ populația nivelului de energie E_i era N_{i0} și că ulterior excitarea nu a mai avut loc. În virtutea relației (4.1), descreșterea $-(dN_i)_k$ a numărului N_i pe seama tranzițiilor spontane $E_i \to E_k$ în intervalul de timp cuprins între t și $t + dt$ este

$$-(dN_i)_k = Z_{ik}^{(sp)}\,dt = A_{ik}\,N_i\,dt, \tag{4.9}$$

unde N_i este populația nivelului E_i la momentul t.

Menționăm că în baza relației (4.9)

$$A_{ik} = -\frac{1}{N_i}\,\frac{(dN_i)_k}{dt}, \tag{4.10}$$

adică probabilitatea tranziției spontane este egală cu descreșterea relativă a numărului de particule excitate în unitatea de timp pe seama acelei tranziții. Considerînd starea particulei excitate ca staționară, adică neschimbată în timp pînă în momentul emisiei fotonului, introducem probabilitatea de emisie spontană, determinată de proprietățile acestei stări și considerată ca o mărime care nu depinde de timp. La orice moment de timp dat, probabilitatea de emisie a fotonului de către particula excitată este aceeași, independent de faptul cînd a fost emisă această particulă.

Micșorarea populației N_i a nivelului E_i are loc independent, pe seama fiecărei tranziții posibile, și descreșterea ei totală $-dN_i$ pe seama tuturor tranzițiilor spontane posibile de pe nivelul superior dat E_i pe diversele nivele inferioare E_k este

$$-dN_i = -\sum_k (dN_i)_k = \sum_k A_{ik}\,N_i\,dt = \left(\sum_k A_{ik}\right) N_i\,dt. \tag{4.11}$$

* Raportată la unitatea de densitate de radiație $\rho(\nu)$. În acest caz, densitatea de radiație se calculează raportînd-o la intervalul-unitate de frecvențe; vezi p. 156.

Introducînd probabilitatea totală a tranzițiilor spontane de pe nivelul E_i pe toate nivelele E_k egală cu suma probabilităților A_{ik} ale diverselor tranziții,

$$A_i = \sum_k A_{ik} = -\frac{1}{N_i}\,\frac{dN_i}{dt}, \tag{4.12}$$

obținem ecuația

$$-dN_i = A_i\,N_i\,dt, \tag{4.13}$$

a cărei rezolvare dă legea de descreștere a numărului de particule excitate în timp * :

$$N_i = N_{i0}\cdot e^{-A_i t}. \tag{4.14}$$

În felul acesta, populația nivelului E_i descrește în timp după o lege exponențială.

Diversele particule rămîn în stare excitată intervale de timp diferite. Se poate determina timpul de viață al stării excitate ca fiind *durata medie de rămînere* a particulei în stare excitată. Timpul de viață se exprimă cu ajutorul lui A_i printr-o formulă simplă :

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} = \frac{1}{\sum_k A_{ik}}, \tag{4.15}$$

adică este o mărime inversă probabilității totale (4.12) a emisiei spontane. Conform relației (4.14), acesta este timpul în care numărul particulelor excitate descrește de e ori (pentru $t = \tau$) :

$$\frac{N_i}{N_{i0}} = \frac{1}{e} = \frac{1}{2{,}718} = 0{,}368^{**}.$$

Formula (4.15) poate fi dedusă în felul următor. Durata de rămînere a particulelor în stare excitată și care au emis fotoni în intervalul de timp cuprins între t și $t + dt$ poate fi considerată egală cu t. Conform (4.13) și (4.14), numărul acestor particule este

$$-dN_i = A_i\,N_i\,dt = A_i\,N_{i0}\,e^{-A_i t}\,dt, \tag{4.16}$$

iar fracțiunea lor față de numărul inițial de atomi excitați N_{i0} reprezintă

$$-\frac{dN_i}{N_{i0}} = A_i\,e^{-A_i t}\,dt. \tag{4.17}$$

* Legea (4.14) se deduce pe cale elementară. Ecuația (4.13) se poate transcrie sub forma $\frac{dN_i}{N_i} = -A_i\,dt$ și integrarea ei dă $\ln N_i = -A_i t + C$, unde C este o constantă de integrare care se determină din condiția ca pentru $t = 0$, $N_i = N_{i0}$. Obținem astfel $C = \ln N_{i0}$ și $\ln\frac{N_i}{N_{i0}} = -A_i t$, ceea ce ne conduce la (4.14).

** El este mai mare decît „timpul de înjumătățire" $\tau_{1/2}$ al stării excitate $\left(e^{-A_i\tau_{1/2}} = \frac{1}{2}\right)$ de $\frac{1}{\ln 2} = 1{,}443$ ori.

Timpul de viață mediu se obține înmulțind pe t prin (4.17) și integrînd după toate valorile posibile ale lui t cuprinse între 0 și ∞:

$$\tau = \bar{t} = \int_0^\infty t A_i e^{-A_i t} \, dt = \frac{1}{A_i} \int_0^\infty A_i t e^{-A_i t} \, d(A_i t). \quad (4.18)$$

Ținînd seama de faptul că $\int_0^\infty A_i t e^{-A_i t} \, d(A_i t) = \int_0^\infty z e^{-z} \, dz = 1$ $(z = A_i t)$, obținem (4.15).

Menționăm că sub semnul integrală în (4.18) se găsește produsul dintre durata t de existență a particulei în stare excitată și probabilitatea (4.17) a acestei valori a lui t. În felul acesta τ reprezintă o medie formată cu ajutorul probabilității, media probabilă, sau așteptarea matematică. Menționăm de asemenea că în (4.17) se ia fracțiunea $-\frac{dN_i}{N_{i0}}$ de particule excitate care au emis fotoni raportată la numărul de particule excitate la *momentul inițial de timp* t_0, în timp ce la determinarea probabilității de emisie spontană cu ajutorul formulei (4.12) se ia fracțiunea $-\frac{dN_i}{N_i}$ de particule excitate care au emis fotoni raportată la numărul de particule excitate la *momentul de timp considerat* t. Raportînd aceste fracțiuni la unitatea de timp, prima fracțiune este $-\frac{1}{N_{i0}}\frac{dN_i}{dt} = A_i e^{-A_i t}$ și scade în timp, iar cea de-a doua, constantă, este $-\frac{1}{N_i}\frac{dN_i}{dt} = A_i$.

Din (4.15) rezultă că

$$A_i = \Sigma A_{ik} = \frac{1}{\tau_i}. \quad (4.19)$$

Dat fiind că τ_i este durata medie de rămînere a particulei în stare excitată, adică timpul mediu după care particula emite un foton, $A_i = \frac{1}{\tau_i}$ este numărul mediu de fotoni emiși de particulă în unitatea de timp dacă de fiecare dată ea este excitată imediat după momentul în care s-a produs emisia fotonului. În cazul unor valori mici ale lui τ_i, acesta poate fi un număr foarte mare. De regulă, timpurile de viață ale stărilor electronice ale atomilor și moleculelor, avînd energii de excitare de ordinul cîtorva electronvolți (emisia în domeniul vizibil și ultraviolet apropiat), sînt de ordinul a 10^{-8} s, ceea ce dă $A_i = 10^8$ s^{-1}.

Este important să subliniem că în cazul general timpul de viață determină, conform (4.19), probabilitatea totală a emisiilor spontane de pe un nivel superior dat pe toate nivelele inferioare și este o caracteristică a acestui nivel și nu a unei tranziții izolate. Numai în cazul particular în care este posibilă o singură tranziție spontană (de exemplu de pe nivelul excitat cel mai de jos E_2 nu este posibilă decît tranziția spontană pe nivelul fundamental E_1), timpul de viață este o mărime inversă, cu probabilitatea unei tranziții izolate, și poate constitui o caracteristică a acesteia.

O situație aparte o constituie cazul cînd probabilitățile tuturor tranzițiilor spontane de pe nivelul excitat dat sînt nule sau foarte mici (tranziții interzise, vezi p. 132). Sistemul atomic, în lipsa unor acțiuni exterioare, se poate afla pe un asemenea nivel *metastabil*, în stare *metastabilă*, un timp

nelimitat sau suficient de lung ($\tau = \infty$ sau foarte mare). Stările metastabile joacă într-o serie de cazuri un rol important, creînd posibilitatea de înmagazinare a energiei de excitare (vezi, de exemplu, atomul de mercur, p. 342).

Mai înainte am analizat descreșterea numărului de particule excitate numai pe seama tranzițiilor spontane. În realitate, însă, particulele excitate pot pierde energia de excitare și prin tranziții neradiative, în particular particulele de gaz pot ceda cu ocazia ciocnirilor. Dacă considerăm descreșterea numărului N_i prin tranziții neradiative ca fiind egală cu

$$-dN_i' = C_i N_i \, dt, \quad (4.20)$$

unde

$$C_i = -\frac{1}{N_i}\frac{dN_i}{dt} \quad (4.21)$$

este probabilitatea tranzițiilor neradiative, atunci descreșterea totală $-dN_i$ a numărului N_i va fi dată de

$$-dN_i = A_i N_i \, dt + C_i N_i \, dt = (A_i + C_i) N_i \, dt, \quad (4.22)$$

de unde se obține legea de variație a lui N_i:

$$N_i = N_{i0} e^{-(A_i + C_i)t}. \quad (4.23)$$

Acestei legi îi corespunde un timp de viață

$$\tau_i' = \frac{1}{A_i + C_i} = \frac{1}{A_i}\frac{A_i}{A_i + C_i} = \frac{\tau_i}{1 + \frac{C_i}{A_i}} = \frac{\tau_i}{\gamma_i}, \quad (4.24)$$

mai mic decît timpul de viață τ_i de $\gamma_i = 1 + \frac{C_i}{A_i}$ ori; în felul acesta, în cazul existenței unor tranziții neradiative se reduce durata de existență a stărilor excitate, ceea ce se manifestă prin micșorarea duratei postluminescenței. O dată cu micșorarea timpului de viață are loc și micșorarea numărului de fotoni emiși, prin urmare are loc micșorarea intensității emisiei, *extincția* acesteia. Numărul de fotoni emiși se micșorează și el de γ_i ori, fiind egal cu

$$N_{i0}' = \frac{A_i}{A_i + C_i} N_{i0} = \frac{1}{\gamma_i} N_{i0}. \quad (4.25)$$

Într-adevăr, în lipsa extincției emit fotoni toate particulele excitate („se epuizează prin emisie"), iar în prezența acesteia emit un număr de particule egal cu

$$N_{i0}' = \int_0^\infty A_i N_i \, dt = A_i N_{i0} \int_0^\infty e^{-(A_i + C_i)t} \, dt = \frac{A_i}{A_i + C_i} N_{i0} = \frac{N_{i0}}{\gamma_i},$$

ceea ce dă (4.25).

Dacă pentru cazul excitării optice (vezi p. 26) a nivelului E_i introducem noțiunea de *randament cuantic al emisiei* ca fiind raportul dintre

numărul de fotoni emiși N'_{i_0} și numărul de fotoni absorbiți (cu care este egal numărul N_{i0} de atomi excitați), atunci

$$\beta_i = \frac{N'_{i_0}}{N_{i_0}} = \frac{A_i}{A_i + C_i} = \frac{1}{\gamma_i}, \tag{4.26}$$

adică randamentul cuantic se micșorează în cazul extincției în mod corespunzător cu micșorarea duratei.

Menționăm că pentru stările metastabile ($A_i = 0$ sau foarte mic) timpul de viață (4.24) este dat de probabilitatea tranzițiilor neradiative, iar randamentul cuantic (4.26) este nul sau foarte mic (pentru $A_i \to 0$ și $\beta_i \to 0$; în cazul-limită $A_i = 0$, lipsind și absorbția, adică excitarea optică este în general imposibilă).

§ 4.3. RADIAȚIA DE DIPOL

Probabilitățile de emisie și de absorbție spontană, legate între ele prin relația (4.8), pot fi exprimate cu ajutorul mărimii care caracterizează tranziția și care este determinată de proprietățile nivelelor ce se combină în sistemul atomic considerat. O asemenea mărime este *momentul electric sau cel magnetic* al tranziției, mărime corespunzătoare din punct de vedere clasic amplitudinii de variație a momentului electric sau magnetic al sistemului. După cum se știe, conform electrodinamicii clasice, emisia și absorbția sînt legate de variația în timp a acestor momente. După tipul momentului care variază, se obțin diverse tipuri de radiație emisă și absorbită, împărțire ce se păstrează și în teoria cuantică.

Aici vom analiza tipul cel mai important de radiație, radiația de dipol (electrică), legată de variația momentului de dipol al sistemului.

Vom porni de la rezultatele teoriei clasice a radiației și, folosind *principiul de corespondență* dintre teoria clasică și cea cuantică, vom trece la probabilitățile tranzițiilor cuantice.

Conform electrodinamicii clasice, un sistem liber de sarcini electrice care se mișcă accelerat pierde în mod continuu energie sub formă de radiație. În cazul cel mai simplu al sarcinii în vibrație, pierderea de energie în unitatea de timp este proporțională cu pătratul accelerației ei. Să analizăm mai în amănunt acest caz.

Să presupunem că sarcina $\pm e$ (e fiind valoarea absolută a sarcinii) efectuează oscilații armonice liniare cu amplitudinea $\mathbf{a}$ și cu o frecvență circulară $\omega = 2\pi\nu$ în jurul poziției de echilibru $\mathbf{r}_0$ (fig. 4.1):

$$\mathbf{q} = \mathbf{a} \cos(\omega t + \varphi), \tag{4.27}$$

unde φ este faza inițială. *Momentul de dipol* corespunzător este

$$\mathbf{P} = \pm e\mathbf{q} = \pm e\mathbf{a} \cos(\omega t + \varphi) = \mathbf{P}_0 \cos(\omega t + \varphi). \tag{4.28}$$

Energia radiantă a oscilatorului — energia totală a radiației emise în toate direcțiile în unitatea de timp în cazul unor oscilații armonice ale sarcinii — este determinată cu ajutorul binecunoscutei formule clasice a emisiei:

$$W = \frac{2}{3c^3}\left|\frac{d^2\mathbf{P}}{dt^2}\right|^2 = \frac{2e^2}{3c^3}\left|\frac{d^2\mathbf{q}}{dt^2}\right|^2. \tag{4.29}$$

Menționăm că radiația sarcinii în cazul momentului de dipol (4.28) coincide cu radiația dipolului — sistem neutru format din sarcinile $+e$ și $-e$, aflate la distanța $\mathbf{r}$ —, cu condiția ca variația lui $\mathbf{r}$ să se facă după legea (4.27). Considerînd pentru simplitate că nu oscilează decît una dintre sarcini (fig. 4.1), avem pentru dipol un moment total $\mathbf{P}_r = e\mathbf{r} = e\mathbf{r}_0 \pm e\,\mathbf{q}$, care diferă de momentul $\mathbf{P} = \pm e\mathbf{q}$ doar prin termenul constant $e\mathbf{r}_0$, iar variațiile ambelor momente coincid:

$$\frac{d^2\mathbf{P}_r}{dt^2} = \frac{d^2\mathbf{P}}{dt^2}.$$

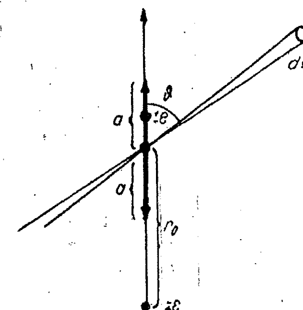


Fig. 4.1. — Oscilațiile unei sarcini care radiază.

Introducerea accelerației

$$\ddot{\mathbf{q}} = -\omega^2 \mathbf{a} \cos(\omega t + \varphi) = -\omega^2 \mathbf{q}$$

(vezi (4.27)) și medierea în timp ne dau (valoarea medie a lui $\cos^2(\omega t + \varphi)$ este, după cum se știe, 1/2)

$$\overline{W} = \frac{2e^2\omega^4}{3c^3}|\mathbf{a}|^2\overline{\cos^2(\omega t + \varphi)} = \frac{e^2\omega^4}{3c^3}|\mathbf{a}|^2. \tag{4.30}$$

În felul acesta, *energia radiată de oscilator este proporțională*, conform teoriei clasice, *cu puterea a patra a frecvenței și cu pătratul amplitudinii vibrațiilor.*

Formula (4.30) dă energia radiației, emisă în toate direcțiile. Energia emisă sub un unghi ϑ față de direcția oscilațiilor, într-un unghi spațial $d\Omega$ (fig. 4.1.), este

$$d\overline{W} = \frac{e^2\omega^4}{8\pi c^3}|\mathbf{a}|^2 \sin^2\vartheta \, d\Omega, \tag{4.31}$$

adică este proporțională cu $\sin^2\vartheta$. Radiația unui oscilator clasic este nulă după direcția oscilațiilor și maximă după o direcție perpendiculară.

Integrarea lui $\sin^2\vartheta$ din expresia (4.31) după întregul unghi spațial dă factorul

$$\int \sin^2\vartheta \, d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta = \frac{8\pi}{3},$$

ceea ce conduce la formula (4.30).

Dacă introducem amplitudinea $\mathbf{P}_0 = \pm e\mathbf{a}$ a oscilațiilor momentului de dipol, ținînd seama de (4.28), atunci (4.30) se scrie sub forma

$$\overline{W} = \frac{\omega^4}{3c^3}|\mathbf{P}_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3c^3}\nu^4|\mathbf{P}_0|^2. \tag{4.32}$$

Expresia (4.32) este valabilă nu numai pentru o singură sarcină ce oscilează cu frecvența ν, ci și pentru un sistem arbitrar de asemenea sarcini, caracterizat prin momentul de dipol

$$\mathbf{P} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i, \tag{4.33}$$

unde $\mathbf{r}_i$ este raza vectoare a sarcinii i. În cazul atomului, (4.33) se reduce la $\mathbf{P} = -e\sum_i \mathbf{r}_i$ ($\mathbf{r}_i$ fiind raza vectoare a electronului i față de nucleul considerat fix), iar în cazul moleculei la $\mathbf{P} = e\sum_\lambda Z_\lambda \mathbf{R}_\lambda - e\sum_k \mathbf{r}_k$ ($\mathbf{R}_\lambda$ și $\mathbf{r}_k$ fiind razele vectoare ale nucleelor și electronilor față de centrul de greutate al moleculei, iar Z_λ numerele de ordine ale nucleelor).

Din punctul de vedere al teoriei cuantice, numărul fotonilor emiși în cazul unei energii radiante (4.32) este

$$\frac{\overline{W}}{h\nu} = \frac{2\pi\omega^3}{3hc^3}|\mathbf{P}_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3hc^3}\nu^3|\mathbf{P}_0|^2. \tag{4.34}$$

Formula riguroasă pentru numărul de fotoni de frecvență ν_{ik} emiși în unitatea de timp cu ocazia tranziției de pe nivelul E_i pe nivelul E_k se obține dacă în formula (4.34) înlocuim amplitudinea clasică $\mathbf{P}_0$ a oscilațiilor momentului de dipol prin mărimea 2 $\mathbf{P}_{ik}$, unde $\mathbf{P}_{ik}$ — *momentul de dipol al tranziției* — caracterizează tranziția în cauză și depinde de proprietățile nivelelor ce se combină între ele. Mecanica cuantică permite să se calculeze această mărime.

Numărul fotonilor de frecvență $\nu = \nu_{ik}$ emiși de către un sistem liber în unitatea de timp (numărul fotonilor ce revine unei particule excitate), conform cu (4.2), reprezintă probabilitatea A_{ik} a tranziției spontane de pe nivelul E_i pe nivelul E_k. Înlocuind în (4.34) pe $\mathbf{P}_0$ prin 2 $\mathbf{P}_{ik}$ și egalînd rezultatul obținut cu probabilitatea de tranziție, obținem

$$A_{ik} = \frac{W_{ik}}{h\nu} = \frac{64\pi^4}{3hc^3}\nu^3|\mathbf{P}_{ik}|^2, \tag{4.35}$$

unde prin W_{ik} s-a notat energia fotonilor de frecvență $\nu = \nu_{ik}$ emiși în unitatea de timp.

Formula (4.35) este o formulă fundamentală care determină probabilitatea tranzițiilor spontane.

O evaluare grosieră a ordinului de mărime al acestei mărimi pentru tranzițiile electronice se poate face luînd $P_{ik} = ea$, unde e este sarcina electronului, iar pentru a valoarea 1 Å $= 10^{-8}$ cm. Introducînd în (4.35) valorile constantelor e și h și valoarea numărului de undă $\frac{\nu}{c} = 25\,000$ cm^{-1} pentru limita violetă a domeniului vizibil al spectrului ($\lambda = 4\,000$ Å), obținem pentru A_{ik} valoarea

$$A_{ik} \approx 1{,}15 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}, \tag{4.36}$$

adică o valoare de ordinul a 10^8 s^{-1}, ceea ce corespunde unui timp de viață τ de ordinul 10^{-8} s (vezi p. 102).

Momentul de dipol al tranziției reprezintă din punctul de vedere al mecanicii cuantice amplitudinea elementului de matrice al momentului de dipol, luat după funcțiile de undă ale stărilor inițială și finală care depind de timp. Acest element de matrice este

$$\int \psi_i^*(x, t)\,\mathbf{P}(x)\,\psi_k(x, t)\,\mathrm{d}x, \tag{4.37}$$

unde prin x s-a notat mulțimea coordonatelor de care depind funcțiile de undă și momentul de dipol. Scriind funcțiile de undă ale stărilor staționare sub forma

$$\psi_i(x, t) = \psi_i(x)\,\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\frac{E_i}{h}t}, \quad \psi_k(x, t) = \psi_k(x)\,\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\frac{E_k}{h}t}, \tag{4.38}$$

obținem

$$\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\frac{E_i - E_k}{h}t}\int \psi_i^*(x)\,\mathbf{P}(x)\,\psi_k(x)\,\mathrm{d}x, \tag{4.39}$$

adică elementul de matrice al momentului de dipol variază în timp cu o frecvență $\nu = \nu_{ik} = \frac{E_i - E_k}{h}$, iar amplitudinea lui este

$$\mathbf{P}_{ik} = \int \psi_i^*(x)\,\mathbf{P}(x)\,\psi_k(x)\,\mathrm{d}x. \tag{4.40}$$

Această mărime — elementul de matrice al momentului de dipol luat după funcțiile de undă ale stărilor staționare — este ceea ce intervine în formula (4.35) în cazul în care nivelele E_i și E_k ce se combină sînt nedegenerate. Se poate spune că amplitudinea clasică $\mathbf{P}_0$ a momentului de dipol se înlocuiește prin valoarea momentului de dipol mediată după stările inițială și finală.

Trebuie menționat că factorul 2, pe care l-am introdus cu ocazia trecerii de la $\mathbf{P}_0$ la $\mathbf{P}_{ik}$, este legat de faptul că

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0\cos(\omega t + \varphi) = \mathbf{P}_0\,\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t+\varphi)} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t+\varphi)}}{2} = \frac{\mathbf{P}_0\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}}{2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} + \frac{\mathbf{P}_0\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}}{2}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}. \tag{4.41}$$

De aceea amplitudinea cuantică $\mathbf{P}_{ik}$ cu care se înmulțește factorul exponențial din (4.39)

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{ik}t} = \mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu_{ik}t} = \mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\frac{E_i - E_k}{h}t} \tag{4.42}$$

nu corespunde lui $\mathbf{P}_0$, ci lui $\frac{\mathbf{P}_0\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}}{2}$, adică în valoare absolută este de două ori mai mic decît $\mathbf{P}_0$.

Calculul elementelor de matrice (4.40) și, prin urmare, cel al probabilităților tranziției este relativ simplu numai în cazul atomului cu un singur electron, cînd momentul (4.33) care intervine în (4.40) se reduce la $\mathbf{P} = -e\mathbf{r}$ (pentru rezultatele unui asemenea calcul la atomul de hidrogen vezi § 6.4). Pentru atomi mai complicați și pentru molecule, calculul, deși în principiu posibil, întîmpină din punct de vedere practic dificultăți matematice foarte mari. Se poate spune că aplicarea mașinilor electronice de calcul va înlătura doar în parte aceste dificultăți și de aceea determinarea probabilităților de tranziție pe cale experimentală are o deosebită importanță.

Formula fundamentală (4.35) este aplicabilă în cazul tranzițiilor dintre nivele nedegenerate. În cazul nivelelor degenerate E_i și E_k, tranzițiile spontane $i\alpha \to k\beta$ dintre diversele stări corespunzătoare acestor nivele

($\alpha = 1, 2, \ldots, g_i$ și $\beta = 1, 2, \ldots, g_k$, unde g_i și g_k sînt grade de degenerescență) se caracterizează, ca și în (4.35), prin probabilitățile

$$A_{i\alpha,k\beta} = \frac{64\,\pi^4}{3hc^3}\,\nu^3\,|\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}|^2, \qquad (4.43)$$

unde $\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}$ este momentul de dipol al unei tranziții $i\alpha \to k\beta$. Pentru tranzițiile dintre nivele degenerate se poate introduce [14] așa-zisa *tărie a tranziției* *,

$$S_{ik} = \sum_{\alpha,\beta} |\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}|^2, \qquad (4.44)$$

care se obține prin însumarea lui $|\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}|^2$ după toate stările degenerate, corespunzătoare atît nivelului superior (sumarea după α), cît și celui inferior (sumarea după β). Probabilitatea de emisie spontană se exprimă prin S_{ik}, după formula

$$A_{ik} = \frac{64\,\pi^4}{3hc^3}\,\nu^3\,\frac{S_{ik}}{g_i} = \frac{1}{g_i}\sum_{\alpha,\beta}\frac{64\,\pi^4}{3hc^3}\,\nu^3\,|\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}|^2 = \frac{1}{g_i}\sum_{\alpha,\beta} A_{i\alpha,k\beta}. \qquad (4.45)$$

De aici se obține pentru probabilitatea de absorbție, în conformitate cu (4.8), formula

$$B_{ki} = \frac{g_i}{g_k}\,\frac{c^3}{8\pi h\nu^3}\,A_{ik} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\,\frac{S_{ik}}{g_k} = \frac{1}{g_k}\sum_{\alpha,\beta}\frac{8\pi^3}{3h^2}\,|\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}|^2. \qquad (4.46)$$

Pentru probabilitatea de emisie forțată se obține (vezi (4.7))

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i}\,B_{ki} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\,\frac{S_{ik}}{g_i} = \frac{1}{g_i}\sum_{\alpha,\beta}\frac{8\pi^3}{3h^2}\,|\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}|^2. \qquad (4.47)$$

În relațiile (4.45) și (4.47), S_{ik} se împarte la gradul de degenerescență g_i al nivelului superior de pe care se face emisia, spontană sau forțată; în (4.46), S_{ik} se împarte la gradul de degenerescență g_k al nivelului inferior, de pe care se face absorbția. În felul acesta, S_{ik} se împarte totdeauna la gradul de degenerescență al nivelului *inițial*. Este esențial faptul că tăria tranziției S_{ik} oferă caracterizarea ei, *simetrică* față de nivelele ce se combină, superior și inferior. Pentru nivelele nedegenerate, $S_{ik} = |\mathbf{P}_{ik}|^2$, adică este egal pur și simplu cu pătratul valorii absolute a momentului tranziției, (4.45) se reduce la (4.35), iar (4.46) și (4.47) coincid, dînd

$$B_{ki} = B_{ik} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\,|\mathbf{P}_{ik}|^2. \qquad (4.48)$$

Mărimile $\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}$ care intervin în relațiile (4.45) — (4.47) reprezintă elementele de matrice luate după funcțiile de undă ale stărilor $i\alpha$ și $k\beta$ ce se combină:

$$\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta} = \int \Psi^*_{i\alpha}(x)\,\mathbf{P}(x)\,\Psi_{k\beta}(x)\,\mathrm{d}x. \qquad (4.49)$$

* Ea nu trebuie confundată cu tăria oscilatorului, pe care o vom analiza în § 4.5.

Pentru stările nedegenerate, (4.49) se reduce la formula (4.40), valabilă numai în acest caz.

Relațiile (4.45) — (4.48) au un sens simplu. Dat fiind că $\sum_\beta A_{i\alpha,k\beta}$ din (4.45) reprezintă probabilitatea totală a tranzițiilor spontane din starea $i\alpha$ în toate stările $k\beta$ ($\beta = 1, 2, \ldots, g_k$), atunci $A_{ik} = \frac{1}{g_i}\sum_\alpha\left(\sum_\beta A_{i\alpha,k\beta}\right)$ este egal cu probabilitatea medie a tranzițiilor spontane din stările $i\alpha$ ($\alpha = 1, 2, \ldots, g_i$) în toate stările $k\beta$. Un rezultat analog se obține și pentru probabilitățile

$$B_{ki} = \frac{1}{g_k}\sum_{\alpha,\beta} B_{k\beta,i\alpha} \quad \text{și} \quad B_{ik} = \frac{1}{g_i}\sum_{\alpha,\beta} B_{i\alpha,k\beta},$$

unde

$$B_{k\beta,i\alpha} = B_{i\alpha,k\beta} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\,|P_{i\alpha,k\beta}|^2 \qquad (4.50)$$

este probabilitatea unei anumite tranziții forțate, B_{ki} probabilitatea medie a tranzițiilor din stările $k\beta$ în toate stările $i\alpha$ în cazul absorbției, B_{ik} probabilitatea medie a tranzițiilor din stările $i\alpha$ în toate stările $k\beta$ în cazul emisiei forțate.

Momentul de dipol $\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}$ este un vector care, conform reprezentărilor intuitive, caracterizează oscilatorul armonic ce se poate asocia tranziției în cauză. Acest oscilator vibrează de-a lungul direcției $\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}$ cu frecvența $\nu_{ik} = \frac{E_i - E_k}{h}$ și cu o amplitudine egală cu valoarea absolută a lui $|\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}|$. Cu ajutorul pătratelor amplitudinilor vibrațiilor oscilatorilor $|\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}|^2$ se determină, conform formulelor (4.45) — (4.47), probabilitățile tranzițiilor în emisie și în absorbție. În cazul nivelelor nedegenerate, tranziției $i \to k$ îi corespunde un anumit oscilator bine determinat, iar în cazul nivelelor degenerate mulțimea oscilatorilor pentru diversele tranziții $i\alpha \to k\beta$.

Dacă se alege un anumit sistem rectangular de coordonate x, y, z, atunci vectorul $\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}$ se poate descompune în componente $(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}$ ($\lambda = x, y, z$), și atunci

$$|\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}|^2 = |(P_x)_{i\alpha,k\beta}|^2 + |(P_y)_{i\alpha,k\beta}|^2 + |(P_z)_{i\alpha,k\beta}|^2 = \sum_\lambda |(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}|^2. \qquad (4.51)$$

Analiza componentelor momentului de dipol al tranziției este esențială atunci cînd există o direcție preferențială. În cazul proceselor de emisie, rolul direcției preferențiale îl poate juca direcția cîmpului exterior, electric sau magnetic, iar în cazul proceselor de absorbție direcția vectorului electric al undei electromagnetice incidente. Pentru molecule, momentul de dipol al tranziției este orientat într-un anumit mod față de configurația de echilibru a moleculei și emisia și absorbția se pot considera ca fiind condiționate

de oscilatori solidar legaţi cu molecula; în acelaşi timp, fiecărei tranziţii dintre nivelele nedegenerate îi corespunde oscilatorul său *.

Cu ajutorul componentelor $(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}$ se poate exprima tăria tranziţiei S_{ik}. În conformitate cu (4.44) şi (4.51),

$$S_{ik} = \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\lambda} |(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}|^2. \tag{4.52}$$

Componentele $(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}$ din formulele (4.51) şi (4.52) reprezintă elementele de matrice ale componentelor P_λ ale momentului dipolar $\mathbf{P}$:

$$(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta} = \int \psi^*_{i\alpha}(x)\, P_\lambda(x)\, \psi_{k\beta}(x)\, dx. \tag{4.53}$$

Foarte important este cazul particular al tranziţiilor dintre stările corespunzătoare unor valori date ale numerelor cuantice J şi m care determină valorile pătratului şi proiecţiei momentului cinetic (vezi § 2.3). Luînd $i = J'$, $\alpha = m'$ şi $k = J''$, $\beta = m''$, obţinem,

$$|\mathbf{P}_{J'm',J''m''}|^2 = |(P_x)_{J'm',J''m''}|^2 + |(P_y)_{J'm',J''m''}|^2 + |(P_z)_{J'm',J''m''}|^2 = \sum_\lambda |(P_\lambda)_{J'm',J''m''}|^2 \tag{4.54}$$

şi

$$S_{J'J''} = \sum_{m'm''} |P_{J'm',J''m''}|^2 = \sum_{m'm''} \sum_\lambda |(P_\lambda)_{J'm',J''m''}|^2 =$$
$$= \sum_{m'm''} |(P_x)_{J'm',J''m''}|^2 + \sum_{m'm''} |(P_y)_{J'm',J''m''}|^2 + \sum_{m'm''} |(P_z)_{J'm',J''m''}|^2. \tag{4.55}$$

Conform cu (4.45) — (4.47), probabilităţile sînt egale cu

$$A_{J'J''} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu^3 \frac{S_{J'J''}}{2J'+1}; \quad B_{J''J'} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{S_{J'J''}}{2J''+1}; \quad B_{J'J''} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{S_{J'J''}}{2J'+1}. \tag{4.56}$$

$i = J'$, $k = J''$, $g_i = 2J' + 1$, $g_k = 2J'' + 1$).

În cazul tranziţiilor corespunzătoare unor valori diferite ale lui $\Delta m = m' - m''$, diversele componente $(P_\lambda)_{J'm',J''m''}$ din expresia (4.54) sînt diferite de 0 (vezi § 4.8), adică diverselor tranziţii $J'm' - J''m''$ li se pot asocia în mod diferit oscilatori orientaţi. Lucrurile capătă un sens fizic real atunci cînd există un cîmp magnetic exterior, situaţie în care are loc despicarea nivelelor cu valori date ale lui J' şi J'' în subnivele între care se produc tranziţii (vezi § 14.2).

În mod analog, pentru molecule în cazul tranziţiilor dintre diversele nivele E_i şi E_k, diversele componente $(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}$ ($\lambda = x, y, z$) din expresia (4.48) pot fi diferite de zero în sistemul de coordonate x, y, z, solidar legat de moleculă. Prin urmare, şi în acest caz diverselor tranziţii le corespund oscilatori ce se deosebesc prin orientarea lor.

* În cazul excitării optice a moleculei, prin absorbţia unui foton de o anumită frecvenţă şi emiterea imediată de către molecula excitată a unui foton de altă frecvenţă, emisiei şi absorbţiei le corespund oscilatori diferiţi; amănunte vezi în § 27.5.

Este necesar să menţionăm că pentru un atom liber, în virtutea simetriei lui sferice faţă de nucleu (vezi p. 75), oricare trei direcţii perpendiculare între ele sînt echivalente. De aceea, în expresia (4.54) a tăriei tranziţiei dintre două nivele J' şi J'', toate cele trei sume sînt egale şi, în consecinţă, avem

$$\sum_{m'm''} |(P_x)_{J'm',J''m''}|^2 = \sum_{m'm''} |(P_y)_{J'm',J''m''}|^2 = \sum_{m'm''} |(P_z)_{J'm',J''m''}|^2 = \frac{1}{3} S_{J'J''}, \tag{4.57}$$

ceea ce poate fi verificat în cazurile concrete prin calcule directe [134]. Relaţiile (4.57) ne spun că probabilităţile tranziţiilor corespunzătoare, conform reprezentărilor intuitive, totalităţii oscilatorilor orientaţi după axele x, y şi z sînt aceleaşi.

Pentru fiecare componentă a momentului de dipol corespunzător unei anumite tranziţii $i\alpha \to k\beta$, distribuţia radiaţiei după direcţii în cazul unei emisii spontane se determină cu ajutorul unei formule analoge cu formula (4.31)

$$dW_{i\alpha,k\beta} = \frac{e^2\omega^4}{2\pi c^3} |(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}|^2 \sin^2 \vartheta_\lambda \, d\Omega, \tag{4.58}$$

unde ϑ_λ este unghiul dintre direcţia de propagare a radiaţiei şi direcţia vibraţiilor oscilatorului corespunzător $(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}$.

În cazul absorbţiei, probabilitatea tranziţiei $k\beta \to i\alpha$ în conformitate cu teoria cuantică a radiaţiei se determină cu ajutorul mărimii

$$\frac{8\pi^3}{\lambda^2} |(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}|^2 \cos^2 \theta_\lambda, \tag{4.59}$$

unde θ_λ este unghiul dintre direcţia de vibraţie a vectorului electric din unda electromagnetică incidentă şi direcţia de vibraţie a oscilatorului. În cazul radiaţiei izotrope, medierea acestei mărimi după toate direcţiile posibile în spaţiu dă, ţinînd seama că $\overline{\cos^2\theta_\lambda} = \frac{1}{3}$,

$$\frac{8\pi^3}{3h^2} |(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}|^2 = B^{(\lambda)}_{k\beta,i\alpha}, \tag{4.60}$$

unde $B^{(\lambda)}_{k\beta,i\alpha}$ este probabilitatea de absorbţie pentru o radiaţie izotropă corespunzătoare oscilatorului $(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}$. Pentru o tranziţie de pe nivelul E_k pe nivelul E_i, obţinem, prin însumarea după α şi β şi prin împărţire la g_k (vezi p. 109), probabilitatea de absorbţie corespunzătoare totalităţii componentelor $(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}$ ale momentelor de dipol ale diverselor tranziţii $k\beta \to i\alpha$:

$$B^{(\lambda)}_{ki} = \frac{1}{g_k} \sum_{\alpha,\beta} B^{(\lambda)}_{k\beta,i\alpha} = \frac{1}{g_k} \sum_{\alpha,\beta} \frac{8\pi^3}{3h^2} |(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}|^2. \tag{4.61}$$

Ţinînd seama de (4.51), însumarea după λ dă formula (4.46). Pentru un atom liber, datorită simetriei lui sferice, are loc (4.57) şi

$$B^{(x)}_{J''J'} = B^{(y)}_{J''J'} = B^{(z)}_{J''J'} = \frac{1}{3} B_{J''J'} = \frac{1}{3} \frac{1}{2J''+1} \frac{8\pi^2}{3h^2} S_{J'J''}. \tag{4.62}$$

§ 4.4. RADIAȚIA MAGNETICĂ DE DIPOL ȘI RADIAȚIA DE CVADRIPOL

Formula fundamentală (4.29) pentru radiația de dipol este aproximativă și se obține dacă se neglijează amplitudinea a a vibrațiilor sarcinii emițătoare, sau, cu alte cuvinte, dimensiunile sistemului radiant în comparație cu lungimea de undă.

În cazul atomilor și moleculelor, totdeauna

$$\lambda \gg a. \tag{4.63}$$

În particular, pentru domeniile vizibil și ultraviolet ale spectrului, lungimile de undă sînt de ordinul miilor de ångströmi, adică 10^{-5} cm, în timp ce a este de ordinul ångströmului, adică 10^{-8} cm; prin urmare, $\frac{a}{\lambda}$ are ordinul de mărime $10^{-3} = 0{,}001$.

Dacă ținem seama de faptul că dimensiunile sistemului radiant nu sînt infinit de mici față de lungimea de undă, atunci, în afara radiației de dipol electric pe care am discutat-o, se obțin radiații magnetice și electrice de ordin superior (de cvadripol, de octopol ș.a.m.d.). Radiația de dipol corespunde aproximației de ordin zero a teoriei. În aproximația următoare — în prima — se mai adaugă *radiația de dipol magnetic și radiația de cvadripol electric*. În ciuda faptului că acestea din urmă sînt mult mai slabe decît radiația de dipol obișnuită, într-o serie de cazuri ele joacă un rol esențial*. Radiațiile legate de aproximațiile superioare ale teoriei și care sînt și mai slabe nu se întîlnesc practic în spectroscopia atomică și moleculară și, în consecință, în cele ce urmează nu le vom lua în discuție.

Din punct de vedere fizic, aproximația de ordin zero corespunde neglijării *întîrzierii* undei electromagnetice de-a lungul sistemului radiant. În această aproximație considerăm că radiația sarcinii în mișcare ajunge pînă la punctul considerat cu aceeași fază, indiferent de porțiunea sistemului radiant în care se găsește aceasta. Pentru un sistem ale cărui dimensiuni nu sînt infinit mici în comparație cu lungimea de undă, este necesar să ținem seama de modificarea fazei undei, adică de întîrziere. Faza undei electromagnetice la o distanță R, mare față de centrul în jurul căruia oscilează sarcina radiantă (fig. 4.2.), este

$$2\pi\left(\nu t - \frac{R - q\cos\vartheta}{\lambda}\right) = 2\pi\left(\nu t - \frac{R}{\lambda}\right) + 2\pi\frac{q\cdot\cos\vartheta}{\lambda}, \tag{4.64}$$

unde mărimea $2\pi\frac{q\cdot\cos\vartheta}{\lambda}$, avînd ordinul de mărime $2\pi\frac{a}{\lambda}$, caracterizează întîrzierea. Scriind procesul ondulator sub formă exponențială

$$e^{2\pi i\left(\nu t - \frac{R - q\cos\vartheta}{\lambda}\right)} = e^{2\pi i\left(\nu t - \frac{R}{\lambda}\right)} e^{2\pi i\frac{q\cos\vartheta}{\lambda}}, \tag{4.65}$$

dacă

$$2\pi\frac{a}{\lambda} \ll 1, \tag{4.66}$$

* Cînd radiația de dipol este interzisă de regulile de selecție, vezi § 4.7.

factorul al doilea poate fi descompus în serie:

$$e^{2\pi i\frac{q\cdot\cos\vartheta}{\lambda}} = 1 + 2\pi i\frac{q\cdot\cos\vartheta}{\lambda} + \frac{1}{2}\left(2\pi i\frac{q\cos\vartheta}{\lambda}\right)^2 + \ldots \tag{4.67}$$

Termenul constant din această descompunere, adică unitatea, corespunde radiației de dipol electric discutate în paragraful precedent; termenul de gradul I, de ordinul de mărime $2\pi\frac{a}{\lambda}$, ne dă radiația de dipol magnetic și cea electrică de cvadripol, termenul de gradul doi, avînd ordinul de mărime $\left(2\pi\frac{a}{\lambda}\right)^2$, dă radiația de cvadripol magnetic și de octopol electric ș.a.m.d. Introducînd noțiunea de radiație 2^l-polară, în aproximația a l-a obținem radiația magnetică 2^l-polară și electrică 2^{l+1}-polară. Însăși noțiunea de 2^l-pol este luată din teoria electricității, în care se introduce dipolul, colectivul format din $2^1 = 2$ sarcini, pozitivă și negativă; cvadripolul, colectivul format din doi dipoli orientați în sensuri opuse (vezi p. 115), adică $2^2 = 4$ sarcini; octopolul, colectivul format din $2^3 = 8$ sarcini ș.a.m.d.

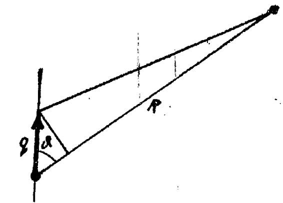


Fig. 4.2. — Oscilațiile unei sarcini care radiază.

Condiția (4.66) este o precizare a condiției (4.63), de care prima se deosebește prin factorul 2π. Dacă λ se înlocuiește prin cT, unde c reprezintă viteza luminii, iar T perioada oscilațiilor, și se ia în considerare faptul că $\frac{2\pi a}{T}$ are dimensiunea vitezei v a sarcinii emițătoare,

$$v = \dot{q} = -2\pi\nu a\cos(2\pi\nu t + \varphi) = -\frac{2\pi a}{T}\cos(\omega t + \varphi)$$

(vezi (4.27)), condiția (4.66) se poate scrie sub forma

$$\frac{v}{c} \ll 1, \tag{4.68}$$

adică descompunerea (4.67) este o dezvoltare după puterile raportului dintre viteza de mișcare a sarcinii emițătoare și viteza luminii.

Radiația magnetică de dipol este condiționată de variația în timp a momentului magnetic de dipol al sistemului, adică a momentului magnetic obișnuit („dipolului magnetic"*).

În conformitate cu electrodinamica clasică, energia radiată de un dipol magnetic se determină cu ajutorul unor formule perfect analoge cu formulele (4.29) și (4.32), corespunzătoare radiației dipolului electric. În unitatea de timp se emite în toate direcțiile energia

$$W^{(\text{magn})} = \frac{2}{3c^3}\left|\frac{d^2\mu}{dt^2}\right|^2. \tag{4.69}$$

Dacă se introduce amplitudinea μ_0 de variație a momentului magnetic,

$$\mu = \mu_0\cos(\omega t + \varphi), \tag{4.70}$$

* Cu alte cuvinte, unui sistem format din punctul de vedere al reprezentărilor elementare formale despre magnetism din două sarcini magnetice de semn contrar (poli) așezate la o anumită distanță între ele.

8 — c. 168

energia medie a radiației magnetice de dipol este

$$\overline{W^{(\mathrm{magn})}} = \frac{16\,\pi^4}{3c^3}\,\nu^4\,|\boldsymbol{\mu}_0|^2, \tag{4.71}$$

iar numărul corespunzător de cuante emise

$$\frac{\overline{W^{(\mathrm{magn})}}}{h\nu} = \frac{16\,\pi^4}{3hc^3}\,\nu^3\,|\boldsymbol{\mu}_0|^2. \tag{4.72}$$

Înlocuind pe $\boldsymbol{\mu}_0$ *prin dublul momentului magnetic al tranziției*, $2\boldsymbol{\mu}_{ik}$, obținem pentru expresia probabilității de tranziție spontană între nivelele nedegenerate E_i și E_k, în cazul radiației magnetice de dipol, expresii analoge cu (4.35) :

$$A_{ik}^{(\mathrm{magn})} = \frac{W_{ik}^{(\mathrm{magn})}}{h\nu_{ik}} = \frac{64\,\pi^4}{3hc^3}\,\nu_{ik}^3\,|\boldsymbol{\mu}_{ik}|^2. \tag{4.73}$$

Toate celelalte formule au și ele un aspect analog, deosebindu-se doar prin aceea că $\mathbf{P}$ este înlocuit prin $\boldsymbol{\mu}$.

Elementele de matrice ale momentului de dipol $\mathbf{P}$ se înlocuiesc prin elementele de matrice ale momentului magnetic $\boldsymbol{\mu}$. Ulterior (vezi § 4.7) vom vedea că proprietățile de simetrie ale ultimelor se deosebesc esențial de proprietățile de simetrie ale primelor. Acest lucru este legat de faptul că momentul magnetic nu este un vector polar, ca cel dipolar, ci axial (vezi p. 77).

Raportul probabilităților radiațiilor de dipol magnetic și electric* este

$$\frac{A_{ik}^{(\mathrm{magn})}}{A_{ik}^{(\mathrm{dip})}} = \frac{|\boldsymbol{\mu}_{ik}|^2}{|\mathbf{P}_{ik}|^2}. \tag{4.74}$$

Ordinul de mărime al acestui raport se determină cu ușurință. Pentru momentele magnetice electronice μ_{ik}, acest raport este de ordinul de mărime al magnetonului lui Bohr, egal conform (2.47) cu $0{,}93\cdot 10^{-20}$ erg/gauss. Luînd ca și înainte (vezi p. 106) $P_{ik} = ea$, unde $a = 10^{-8}$ cm, adică $P_{ik} = 4{,}8\cdot 10^{-18}$ unități CGSE, obținem

$$\frac{A_{ik}^{(\mathrm{magn})}}{A_{ik}^{(\mathrm{dip})}} \approx 4\cdot 10^{-6}. \tag{4.75}$$

În felul acesta se constată că radiația magnetică de dipol este aproximativ de un milion de ori mai slabă decît radiația electrică de dipol obișnuită.

Se poate vedea cu ușurință că raportul $\dfrac{\mu}{P}$ este de ordinul de mărime a lui $\dfrac{v}{c}$, datorită faptului că cel de-al doilea termen din dezvoltarea (4.67) este de ordinul de mărime al lui $\dfrac{v}{c}$ (compară cu (4.68)).

* Mărimile referitoare la ultima le vom nota cu indicele „dip".

Într-adevăr, dacă se pornește de la reprezentările intuitive ale mișcării electronului în atom după o orbită circulară, atunci, în conformitate cu (2.49), momentul magnetic este $\dfrac{eav}{2c}$. Momentul electric de dipol are ordinul de mărime ea și $\dfrac{\mu}{P} = \dfrac{v}{2c}$, adică de ordinul de mărime al lui $\dfrac{v}{c}$.

Intensitățile cîmpurilor electromagnetice ale dipolilor magnetic și electric se găsesc în același raport ca $\dfrac{\mu}{P} = \dfrac{v}{c}$, iar energia radiantă (proporțională cu pătratele intensităților)

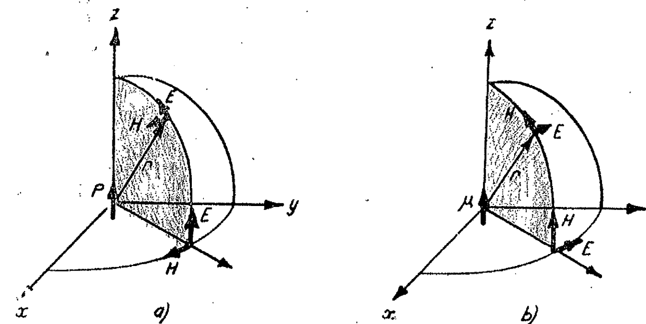


Fig. 4.3 — Distribuția unghiulară a radiației emise : *a* — pentru un dipol electric ; *b* — pentru un dipol magnetic.

și probabilitățile de tranziție în raportul $\left(\dfrac{\mu}{P}\right)^2 = \left(\dfrac{v}{c}\right)^2$. Dat fiind că vitezele electronilor din atomi sînt de ordinul miimilor din viteza luminii, $\dfrac{v}{c}$ este de ordinul milionimilor, în conformitate cu evaluarea directă (4.75).

În reprezentările intuitive, radiația magnetică în cazul unei anumite tranziții este legată de oscilatorii magnetici $\boldsymbol{\mu}_{ik}$, care, ca și oscilatorii electrici, se caracterizează printr-o anumită direcție și mărime, însă ultima este de $\dfrac{\mu}{P}$ ori mai mică.

Distribuția unghiulară a radiației pentru oscilatorul magnetic — dipolul magnetic — este aceeași ca în cazul oscilatorului electric, dipolul obișnuit, adică se determină cu ajutorul formulei (4.58), în care $(P_\lambda)_{i\alpha,k\beta}$ se înlocuiește prin $(\mu_\lambda)_{i\alpha,k\beta}$. Deosebirea constă doar în aceea că direcțiile vectorilor electric și magnetic din unda electromagnetică se schimbă între ele (vezi fig. 4.3).

Radiația electrică de cvadripol este condiționată de variația în timp a momentului de cvadripol al sistemului. După cum se știe, prin cvadripol se înțelege sistemul format din doi poli de aceeași mărime și orientați în sensuri opuse (fig. 4.4). Mărimea *momentului de cvadripol* este proporțională cu produsul dintre sarcină și pătratul lungimii : în cazul cvadripolilor reprezentați în figură, acest moment este $ez'z''$ pentru dipolii cu momentul ez',

deplasați cu distanța z'' față de axa z (cazul a), și $ez'x'$ pentru dipoli asemănători, însă deplasați cu distanța x' față de axa x (cazul b).

Pentru un sistem de sarcini, așa cum se poate demonstra (vezi [128], p. 122; $Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{3} D_{\alpha\beta}$), momentul de cvadripol se caracterizează prin sistemul de mărimi

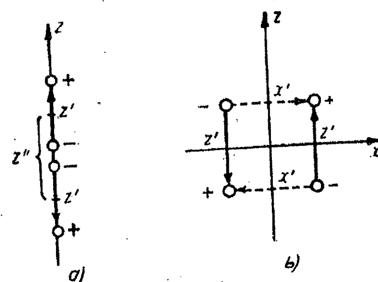


Fig. 4.4. — Cvadripol electric: a — cu momentul $ez'z''$; b — cu momentul $ez'x'$.

$$\left.\begin{aligned} Q_{xx} &= \sum_i e_i\left(x_i^2 - \frac{1}{3}r_i^2\right); \\ Q_{yy} &= \sum_i e_i\left(y_i^2 - \frac{1}{3}r_i^2\right); \\ Q_{zz} &= \sum_i e_i\left(z_i^2 - \frac{1}{3}r_i^2\right); \\ Q_{xy} &= Q_{yx} = \sum_i e_i x_i y_i; \\ Q_{yz} &= Q_{zy} = \sum_i e_i y_i z_i; \\ Q_{zx} &= Q_{xz} = \sum_i e_i z_i x_i, \end{aligned}\right\} \tag{4.76}$$

tot astfel după cum momentul dipolar se caracterizează prin sistemul de mărimi (vezi 4.33)

$$P_x = \sum_i e_i x_i; \quad P_y = \sum_i e_i y_i; \quad P_z = \sum_i e_i z_i. \tag{4.77}$$

Analog cu mărimea pătratului vectorului momentului de dipol egal cu suma pătratelor componentelor sale $|P|^2 = \sum_\lambda |P_\lambda|^2$ $(\lambda = x, y, z)$, pătratul momentului de cvadripol este

$$|\mathbf{Q}|^2 = \sum_{\lambda,\mu} |Q_{\lambda\mu}|^2, \tag{4.78}$$

adică egal cu suma pătratelor tuturor celor nouă componente (4.76).

Din punct de vedere matematic, momentul de cvadripol reprezintă un tensor de ordinul al doilea: mulțimea celor 3.3 = 9 componente ce se transformă ca produsele $A_\lambda B_\mu$ ale componentelor a doi vectori **A** și **B**. În cazul de față, tensorul este simetric, adică $Q_{\lambda\mu} = Q_{\mu\lambda}$, și numărul componentelor distincte este de șase (trei componente diagonale Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz} și trei componente nediagonale $Q_{xy} = Q_{yx}$, $Q_{yz} = Q_{zy}$, $Q_{zx} = Q_{xz}$*). Mărimea (4.78) reprezintă un *invariant* al tensorului, care nu depinde de rotația axelor de coordonate x, y, z, tot astfel cum și în cazul vectorului apare drept invariant pătratul lungimii lui.

* Pentru momentul de cvadripol mai există o relație suplimentară, $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$, care rezultă din (4.76). Tensorul (4.76) se poate reprezenta ca o diferență între tensorul $Q'_{\lambda\mu} = \sum e_i x_{i\lambda} x_{i\mu}$ $(x_{i\lambda} = x_i, y_i, z_i)$ și tensorul $\left(\frac{1}{3}\sum_i e_i r_i^2\right)\delta_{\lambda\mu}$, unde $\delta_{\lambda\lambda} = 1$ și $\delta_{\lambda\mu} = 0$ $(\lambda \neq \mu)$.

Energia radiației de cvadripol, spre deosebire de energia radiațiilor de dipol electric și magnetic descrise de formulele (4.29) și (4.69), conține derivatele de ordinul trei și nu de ordinul doi ale momentului de cvadripol, și de aceea în cazul unei variații periodice a momentului de cvadripol este proporțională cu ν^6 și nu cu ν^4. Numărul cuantelor emise este proporțional cu ν^5, iar pentru probabilitatea de tranziție spontană, în cazul unei radiații de cvadripol între nivelele nedegenerate E_i și E_k, se obține expresia

$$A_{ik}^{(\text{cvadr})} = \frac{32\pi^6}{5hc^5}\nu^5 |\mathbf{Q}_{ik}|^2, \tag{4.79}$$

unde $\mathbf{Q}_{ik}$ este momentul de cvadripol al tranziției. Dependența de ν^5 în locul celei de ν^3 din formulele (4.35) și (4.73) pentru radiațiile de dipol și magnetică conduce la o descreștere mai rapidă a probabilității, o dată cu micșorarea frecvenței tranziției.

Pătratul momentului de cvadripol al tranziției se exprimă prin componentele $(Q_{\lambda\mu})_{ik}$ ale acestui moment, după o formulă analogă cu (4.78):

$$|\mathbf{Q}_{ik}|^2 = \sum_{\lambda\mu} |(Q_{\lambda\mu})_{ik}|^2. \tag{4.80}$$

Mărimile $(Q_{\lambda\mu})_{ik}$ reprezintă elementele de matrice ale componentelor tensorului (4.76):

$$(Q_{\lambda\mu})_{ik} = \int \psi_i^*(x)\, Q_{\lambda\mu}\, \psi_k(x)\, \mathrm{d}x. \tag{4.81}$$

După proprietățile lor de simetrie, ele sînt asemănătoare în multe privințe cu elementele de matrice ale componentelor momentului magnetic (vezi § 4.7).

Ca și radiația magnetică, radiația de cvadripol este mult mai slabă decît cea de dipol. Raportul dintre probabilitatea de radiație de cvadripol și probabilitatea de radiație de dipol, conform cu (4.79) și (4.35), este

$$\frac{A_{ik}^{(\text{cvadr})}}{A_{ik}^{(\text{dip})}} = \frac{3\pi^2}{10}\left(\frac{\nu}{c}\right)^2 \frac{|\mathbf{Q}_{ik}|^2}{|\mathbf{P}_{ik}|^2}. \tag{4.82}$$

Spre deosebire de raportul (4.74), acesta depinde de frecvență. Pentru determinarea ordinului de mărime al raportului (4.82) vom lua $Q_{ik} = ea^2$ și $P_{ik} = ea$, unde a reprezintă dimensiunea sistemului radiant. Dacă înlocuim $\frac{\nu}{c}$ prin $\frac{1}{\lambda}$ și luăm $\frac{3\pi^2}{10} \approx 3$, obținem

$$\frac{A_{ik}^{(\text{cvadr})}}{A_{ik}^{(\text{dip})}} = 3\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2. \tag{4.83}$$

Pentru $\lambda = 5\,000$ Å $= 5 \cdot 10^{-5}$ cm și $a = 1$ Å $= 10^{-8}$ cm, găsim

$$\frac{A_{ik}^{(\text{cvadr})}}{A_{ik}^{(\text{dip})}} \approx 10^{-7}, \tag{4.84}$$

adică un ordin de mărime ceva mai mic decît în cazul radiației magnetice (vezi (4.75)). Dat fiind faptul că este vorba de evaluarea ordinului de mărime

al rapoartelor probabilităților, putem considera în primă aproximație că, pentru tranzițiile corespunzătoare domeniilor vizibil și ultraviolet ale spectrului, probabilitățile radiațiilor magnetică și de cvadripol sînt de un milion de ori mai mici decît probabilitățile de radiație de dipol. Pentru alte domenii spectrale, acest lucru nu mai este valabil. Raportul $\frac{A^{(magn)}}{A^{(dip)}}$, nedepinzînd de lungimea de undă, își păstrează valoarea de ordinul a 10^{-6}, iar raportul $\frac{A^{(cvadr)}}{A^{(dip)}}$ își schimbă valoarea invers proporțional cu pătratul lungimii de undă atunci cînd dimensiunile sistemului radiant rămîn neschimbate. În particular, în domeniul radiofrecvențelor, acest raport este extrem de mic; pentru $\lambda = 1$ cm și $a = 10^{-8}$ cm, obținem un raport de ordinul 10^{-16}.

Trebuie subliniat că evaluările făcute sînt valabile atît pentru rapoartele probabilităților de emisie, cît și pentru rapoartele probabilităților de absorbție, proporționale cu primele.

Conform reprezentărilor intuitive, radiației de cvadripol îi corespund, pentru o anumită tranziție, perechi de oscilatori cu momente de cvadripol $(Q_{\lambda\mu})_{ik}$ orientați de-a lungul axei λ și deplasați unul față de celălalt de-a lungul axei μ*. De exemplu, componentei $(Q_{zz})_{ik}$ îi corespunde o pereche de oscilatori a căror așezare este arătată în figura 4.4 *a* (p. 116), iar componentei $(Q_{zx})_{ik} = (Q_{xz})_{ik}$ o pereche de oscilatori a căror așezare este arătată în figura 4.4 *b*.

Pornind de la orientările perechilor de oscilatori corespunzători diverselor componente ale momentului de cvadripol, se poate determina distribuția unghiulară a radiației de cvadripol pentru aceste componente, distribuție care se deosebește de distribuția unghiulară corespunzătoare radiației de dipol (amănunte vezi în [2], [108] și [15], p. 180).

În concluzie să comparăm probabilitățile tranzițiilor spontane de dipol, magnetice și de cvadripol. În conformitate cu (4.35), (4.73) și (4.79), obținem, substituind valorile numerice ale tuturor constantelor și lăsînd deoparte indicii i și k, următoarele relații:

$$\left.\begin{aligned} A^{(dip)} &= 3\cdot 10^{29}\left(\frac{\nu}{c}\right)^{3}|\mathbf{P}|^2, \\ A^{(magn)} &= 3\cdot 10^{29}\left(\frac{\nu}{c}\right)^{3}|\mu|^2, \\ A^{(cvadr)} &= 9\cdot 10^{29}\left(\frac{\nu}{c}\right)^{5}|\mathbf{Q}|^2. \end{aligned}\right\} \quad (4.85)$$

Pentru domeniul vizibil al spectrului $\left(\nu = \frac{c}{\lambda} = 6\cdot 10^{14}\ s^{-1}\right)$ obținem

$$A^{(dip)} = 2{,}5\cdot 10^{42}|\mathbf{P}|^2;\ A^{(magn)} = 2{,}5\cdot 10^{42}|\mu|^2;\ A^{(cvadr)} = 3\cdot 10^{51}|\mathbf{Q}|^2. \quad (4.86)$$

* Ceea ce este echivalent unei orientări de-a lungul axei μ și unei deplasări de-a lungul axei λ; vezi fig. 4.4 *b* (punctat).

Luînd

$$P = ea = 5\cdot 10^{-18},\ \mu = \mu_B = 10^{-20} \text{ și } Q = ea^2 = 5\cdot 10^{-26},$$

obținem

$$A^{(dip)} \approx 6\cdot 10^7\,s^{-1};\ A^{(magn)} \approx 2{,}5\cdot 10^2 s^{-1};\ A^{(cvadr)} \approx 8\ s^{-1}, \quad (4.87)$$

în conformitate cu evaluările făcute mai înainte.

§ 4.5. TĂRIILE OSCILATORILOR

Corespondența existentă între radiația oscilatorului clasic și probabilitățile tranzițiilor cuantice permite să se introducă pentru caracterizarea tranzițiilor o mărime specială, *tăria oscilatorului*. Prin tăriile oscilatorilor se pot exprima probabilitățile tranzițiilor și tot ele determină lărgimea naturală a nivelelor de energie și a liniilor spectrale, legată de probabilitățile tranzițiilor, care va fi discutată în paragraful următor.

Un oscilator clasic liber pierde în mod continuu energie prin radiație și oscilațiile lui se amortizează. Amortizării oscilatorului clasic, de o anumită frecvență ν, îi corespunde o probabilitate de tranziție A_0 bine determinată. Probabilitatea reală de tranziție A depinde nu numai de frecvență, ci și de proprietățile nivelelor ce se combină. Tăria oscilatorului se poate defini ca raportul $\frac{A}{A_0}$ dintre probabilitatea reală de tranziție și probabilitatea corespunzătoare amortizării oscilatorului clasic de frecvență dată.

Să analizăm lucrurile mai în amănunt. Dacă există un oscilator cu energia inițială

$$U_0 = \frac{1}{2} m\omega^2 a_0^2, \quad (4.88)$$

unde a_0 este amplitudinea inițială a oscilațiilor, atunci, din cauza pierderii de energie prin radiație, amplitudinea lui a va descrește în timp după legea exponențială

$$a = a_0\, e^{-\frac{\gamma_0}{2}t}, \quad (4.89)$$

unde γ_0 este un coeficient de amortizare.

Energia oscilatorului la momentul t va fi

$$U = \frac{1}{2} m\omega^2 a^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 a_0^2 e^{-\gamma_0 t} = U_0 e^{-\gamma_0 t}, \quad (4.90)$$

adică va descrește de asemenea după o lege exponențială.

Coeficientul de amortizare γ_0 nu depinde de amplitudinea inițială și de energia inițială a oscilațiilor. După cum arată calculul pentru o particulă

cu sarcina e și masa m_e, care efectuează oscilații armonice liniare, el este egal cu

$$\gamma_0 = \frac{2e^2\omega^2}{3m_e c^3} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3m_e c^3}, \tag{4.91}$$

adică proporțional cu pătratul frecvenței oscilațiilor. Pe viitor vom compara totdeauna probabilitățile reale de tranziție cu probabilitățile tranzițiilor corespunzătoare unui electron în oscilație și prin e și m_e din formula (4.91) vom înțelege sarcina și masa electronului. Pentru o anumită frecvență a vibrațiilor ν, coeficientul de amortizare γ_0 are o valoare bine determinată. El are dimensiunea inversului unui timp (vezi (4.90)) și este

$$\gamma_0 = 0{,}22\left(\frac{\nu}{c}\right)^2 \mathrm{s}^{-1} = 2{,}45\cdot 10^{-22}\nu^2 \mathrm{s}^{-1}. \tag{4.92}$$

Pentru domeniul vizibil al spectrului $\left(\lambda = 5\,000\ \text{Å},\ \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = 20\,000\ \mathrm{cm}^{-1}\right)$,

$$\gamma_0 = 0{,}88\cdot 10^8 \mathrm{s}^{-1}. \tag{4.93}$$

Formula (4.91) se deduce în felul următor. Conform cu (4.30), micșorarea în timp a energiei oscilatorului este

$$-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = \overline{W} = \frac{e^2}{3c^3}\omega^4 a^2. \tag{4.94}$$

Ținînd seama de (4.90), aceasta se poate scrie sub forma

$$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{2} m_e \omega^2 a^2\right) = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{\omega^2}{m_e}\frac{1}{2} m_e \omega^2 a^2 \tag{4.95}$$

sau

$$-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{\omega^2}{m_e} U. \tag{4.96}$$

Integrarea acestei ecuații dă

$$U = U_0 e^{-\gamma_0 t}, \tag{4.97}$$

unde γ_0 se determină cu ajutorul formulei (4.91).

Dacă la momentul inițial au existat N_0 oscilatori, energia lor totală $N_0 U$ descrește, conform (4.90), după legea

$$N_0 U = N_0 U_0 e^{-\gamma_0 t}. \tag{4.98}$$

Să comparăm acest rezultat cu pierderea de energie (după teoria cuantică) a N_0 particule excitate. În cazul în care există o singură tranziție posibilă de pe nivelul E_2 pe nivelul E_1, numărul N_0 de particule excitate descrește, conform (4.14), după legea

$$N = N_0 e^{-At}, \tag{4.99}$$

iar energia lor totală $Nh\nu$ se va micșora după o lege analogă

$$Nh\nu = N_0 h\nu e^{-At}. \tag{4.100}$$

Comparînd (4.100) și (4.98), se constată că ambele legi dau o aceeași descreștere a energiei totale în timp dacă se ia

$$A = \gamma_0, \tag{4.101}$$

și pentru

$$U_0 = h\nu \tag{4.102}$$

ele coincid întocmai. Deosebirea dintre reprezentarea clasică și procesele cuantice observate în realitate constă în aceea că oscilatorii clasici cu energia inițială $h\nu$ o pierd treptat, toți în același mod, în timp ce emisia reală se desfășoară cuantic prin fracțiunile $h\nu$, cedate în întregime de diferite particule la momente de timp diferite.

Coeficientul de amortizare γ_0, confirmat experimental, caracterizează din punct de vedere cuantic probabilitatea de tranziție cu frecvența dată $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$. Vom nota prin A_0 valoarea probabilității de tranziție, corespunzătoare, conform (4.101), coeficientului de amortizare γ_0 a oscilatorului clasic (vezi p. 119). În felul acesta

$$A_0 = \gamma_0 = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3m_e c^3}. \tag{4.103}$$

Probabilitatea reală A_{ik} a tranziției cu frecvența $\nu_{ik} = \nu$, în general vorbind, diferă de A_0. În particular, în cazul radiației de dipol, ea nu se determină cu ajutorul formulei (4.34), corespunzătoare coeficientului de amortizare $\gamma_0 = A_0$ *, ci prin formula (4.35), în care amplitudinea P_0 a momentului de dipol este înlocuită prin momentul de dipol $\mathbf{P}_{ik}$ al tranziției.

Să definim tăria oscilatorului f_{ik} pentru tranziția dată ca fiind raportul dintre probabilitatea reală de tranziție A_{ik} și A_0:

$$f_{ik} = \frac{A_{ik}}{A_0} = \frac{A_{ik}}{\gamma_0} = \frac{\gamma}{\gamma_0} \tag{4.104}$$

sau

$$A_{ik} = f_{ik} A_0 = f_{ik}\gamma_0 = \gamma. \tag{4.105}$$

Pentru $f_{ik} = 1$ obținem probabilitatea de tranziție $A_{ik} = A_0 = \gamma_0$. Mărimea $A_0 = \gamma_0$ reprezintă unitatea naturală pentru măsurarea probabilităților tranzițiilor spontane.

---

* Luînd în (4.34) $|\mathbf{P}_0|^2 = |e\mathbf{a}_0|^2$ și determinîndu-l pe a_0^2 din condiția $U_0 = h\nu = \frac{h\omega}{2\pi} = \frac{1}{2} m_e \omega^2 a_0^2$, obținem

$$\frac{2\pi\omega^3}{3hc^3} e^2 a_0^2 = \frac{2\pi\omega^3 e^2}{3hc^3}\frac{h\omega}{\pi m_e \omega^2} = \frac{2e^2\omega^2}{3m_e c^3} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3m_e c^3} = \gamma_0.$$

Conform relațiilor (4.104), (4.105) și (4.103),

$$f_{ik} = \frac{3m_e c^3}{8\pi^2 e^2 \nu^2} A_{ik} \tag{4.106}$$

și, invers,

$$A_{ik} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3m_e c^2} f_{ik}. \tag{4.107}$$

Spre deosebire de A_{ik}, mărimea f_{ik} nu are dimensiune.

Sub formă numerică, în conformitate cu (4.92), obținem

$$f_{ik} = 4{,}5 \frac{c^2}{\nu^2} A_{ik} = 4{,}5\ \lambda^2 A_{ik} \tag{4.108}$$

și

$$A_{ik} = 0{,}22 \left(\frac{\nu}{c}\right)^2 f_{ik} = 0{,}22 \frac{1}{\lambda^2} f_{ik}. \tag{4.109}$$

Dacă se alege o radiație cu o anumită frecvență ν_0 și o lungime de undă $\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}$, atunci (4.108) și (4.109) pot fi exprimate în unități corespunzătoare.

Luînd

$$\nu_0 = 6 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s}^{-1},\ \frac{\nu_0}{c} = 2 \cdot 10^4\ \mathrm{cm}^{-1} = 20\,000\ \mathrm{cm}^{-1},$$

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = 5 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm} = 5\,000\ \text{Å},$$

obținem

$$f_{ik} = 1{,}13 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^2 A_{ik} = 1{,}13 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 A_{ik} \tag{4.110}$$

și

$$A_{ik} = 0{,}88 \cdot 10^8 \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2 f_{ik} = 0{,}88 \cdot 10^8 \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 A_{ik}. \tag{4.111}$$

În tabela 4.1 sînt date valorile probabilităților corespunzătoare tăriilor oscilatorului cuprinse între 1 și 10^{-10} la diverse lungimi de undă.

Probabilitățile tranzițiilor se măsoară în unități $A_0 = \gamma_0$ atît pentru tranzițiile de dipol, pentru care tăriile oscilatorului au un sens intuitiv, cît și pentru tranzițiile magnetice și de cvadripol. Tăriile oscilatorilor pentru radiațiile de dipol, magnetică și de cvadripol în conformitate cu (4.106) și (4.35), (4.73), (4.79) sînt

$$f_{ik}^{(\mathrm{dip})} = \frac{8\pi^2 m_e}{he^2} \nu\, |\mathbf{P}_{ik}|^2;\ f_{ik}^{(\mathrm{magn})} = \frac{8\pi^2 m_e}{he^2} \nu\, |\boldsymbol{\mu}_{ik}|^2;\ f_{ik}^{(\mathrm{cvadr})} = \frac{12\pi^4 m_e}{5he^2 c^2} \nu^3\, |\mathbf{Q}_{ik}|^2. \tag{4.112}$$

În cazul tranzițiilor electronice, tăriile oscilatorilor pentru radiația de dipol se constată a fi de ordinul 10^{-1}, pentru radiațiile magnetică și de cvadripol, corespunzător rapoartelor probabilităților $\frac{A^{(\mathrm{magn})}}{A^{(\mathrm{dip})}}$ și $\frac{A^{(\mathrm{cvadr})}}{A^{(\mathrm{dip})}}$ (vezi p. 114 și 117), ele au ordinul de mărime cuprins între 10^{-6} și 10^{-8}.

Formulele (4.112) sînt aplicabile tranzițiilor dintre nivelele nedegenerate. În cazul tranzițiilor dintre nivele degenerate, în locul mărimilor $|\mathbf{P}_{ik}|^2$, $|\boldsymbol{\mu}_{ik}|^2$ și $|\mathbf{Q}_{ik}|^2$ apar tăriile tranzițiilor

$$S_{ik}^{(\mathrm{dip})} = \sum_{\alpha,\beta} |\mathbf{P}_{i\alpha,k\beta}|^2,\ S_{ik}^{(\mathrm{magn})} = \sum_{\alpha,\beta} |\boldsymbol{\mu}_{i\alpha,k\beta}|^2 \text{ și } S_{ik}^{(\mathrm{cvadr})} = \sum_{\alpha,\beta} |\mathbf{Q}_{i\alpha,k\beta}|^2$$

(vezi (4.44)) și trebuie calculate *tăriile oscilatorilor f_{ik} pentru emisie*, pentru care S_{ik} se împarte la g_i, și *tăriile oscilatorilor f_{ki} pentru absorbție*, pentru care $S_{ik} = S_{ki}$ se împarte la g_k. Primele se consideră negative ($f_{ik} < 0$), iar ultimele pozitive ($f_{ki} > 0$).

Tabela 4.1

Valorile probabilităților pentru diverse tării ale oscilatorului la lungimi de undă diferite

Tăria oscilatorului	Lungimea de undă (cm)											
	100	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	$5\cdot10^{-5}$	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
1	$2,2.10^{-5}$	$2,2.10^{-3}$	$2,2.10^{-1}$	$2,2.10^{1}$	$2,2.10^{3}$	$2,2.10^{5}$	$2,2.10^{7}$	$0,88.10^{8}$	$2,2.10^{9}$	$2,2.10^{11}$	$2,2.10^{13}$	$2,2.10^{15}$
10^{-1}	$2,2.10^{-6}$	$2,2.10^{-4}$	$2,2.10^{-2}$	2,2	$2,2.10^{2}$	$2,2.10^{4}$	$2,2.10^{6}$	$0,88.10^{7}$	$2,2.10^{8}$	$2,2.10^{10}$	$2,2.10^{12}$	$2,2.10^{14}$
10^{-2}	$2,2.10^{-7}$	$2,2.10^{-5}$	$2,2.10^{-3}$	$2,2.10^{-1}$	2,2.10	$2,2.10^{3}$	$2,2.10^{5}$	$0,88.10^{6}$	$2,2.10^{7}$	$2,2.10^{9}$	$2,2.10^{11}$	$2,2.10^{13}$
10^{-3}	$2,2.10^{-8}$	$2,2.10^{-6}$	$2,2.10^{-4}$	$2,2.10^{-2}$	2,2	$2,2.10^{2}$	$2,2.10^{4}$	$0,88.10^{5}$	$2,2.10^{6}$	$2,2.10^{8}$	$2,2.10^{10}$	$2,2.10^{12}$
10^{-4}	$2,2.10^{-9}$	$2,2.10^{-7}$	$2,2.10^{-5}$	$2,2.10^{-3}$	$2,2.10^{-1}$	2,2.10	$2,2.10^{3}$	$0,88.10^{4}$	$2,2.10^{5}$	$2,2.10^{7}$	$2,2.10^{9}$	$2,2.10^{11}$
10^{-5}	$2,2.10^{-10}$	$2,2.10^{-8}$	$2,2.10^{-6}$	$2,2.10^{-4}$	$2,2.10^{-2}$	2,2	$2,2.10^{2}$	$0,88.10^{3}$	$2,2.10^{4}$	$2,2.10^{6}$	$2,2.10^{8}$	$2,2.10^{10}$
10^{-6}	$2,2.10^{-11}$	$2,2.10^{-9}$	$2,2.10^{-7}$	$2,2.10^{-5}$	$2,2.10^{-3}$	$2,2.10^{-1}$	2,2.10	$0,88.10^{2}$	$2,2.10^{3}$	$2,2.10^{5}$	$2,2.10^{7}$	$2,2.10^{9}$
10^{-7}	$2,2.10^{-12}$	$2,2.10^{-10}$	$2,2.10^{-8}$	$2,2.10^{-6}$	$2,2.10^{-4}$	$2,2.10^{-2}$	2,2	0,88.10	$2,2.10^{2}$	$2,2.10^{4}$	$2,2.10^{6}$	$2,2.10^{8}$
10^{-8}	$2,2.10^{-13}$	$2,2.10^{-11}$	$2,2.10^{-9}$	$2,2.10^{-7}$	$2,2.10^{-5}$	$2,2.10^{-3}$	$2,2.10^{-1}$	0,88	2,2.10	$2,2.10^{3}$	$2,2.10^{5}$	$2,2.10^{7}$
10^{-9}	$2,2.10^{-14}$	$2,2.10^{-12}$	$2,2.10^{-10}$	$2,2.10^{-8}$	$2,2.10^{-6}$	$2,2.10^{-4}$	$2,2.10^{-2}$	$0,88.10^{-1}$	2,2	$2,2.10^{2}$	$2,2.10^{4}$	$2,2.10^{6}$
10^{-10}	$2,2.10^{-15}$	$2,2.10^{-13}$	$2,2.10^{-11}$	$2,2.10^{-9}$	$2,2.10^{-7}$	$2,2.10^{-5}$	$2,2.10^{-3}$	$0,88.10^{-2}$	$2,2.10^{-1}$	2,2.10	$2,2.10^{3}$	$2,2.10^{5}$

Pentru determinarea corectă a tăriei oscilatorilor pentru absorbție, cu luarea în considerare a degenerării și a semnului, vom exprima, în conformitate cu (4.106) și (4.8), pe B_{ki} prin f_{ik}, considerînd că $f_{ik} < 0$:

$$B_{ki}=\frac{c^3}{8\pi h\nu^3}\frac{g_i}{g_k}A_{ik}=-\frac{c^3}{8\pi h\nu^3}\frac{8\pi^2e^2\nu^2}{3m_e c^3}\frac{g_i}{g_k}f_{ik}=-\frac{\pi e^2}{3hm_e\nu}\frac{g_i}{g_k}f_{ik}. \tag{4.113}$$

Luînd în cazul absorbției

$$f_{ki}=-\frac{g_i}{g_k}f_{ik}, \tag{4.114}$$

obținem

$$B_{ki}=\frac{\pi e^2}{3hm_e\nu}f_{ki} \tag{4.115}$$

și, invers,

$$f_{ki}=\frac{3hm_e\nu}{\pi e^2}B_{ki}. \tag{4.116}$$

Tăriile oscilatorilor pentru emisie și absorbție se exprimă prin tăria tranziției în mod simetric. Pentru cazul radiației de dipol, ele sînt egale (vezi (4.106), (4.45) și (4.116), (4.46)) cu

$$f_{ik}^{(\mathrm{dip})}=\frac{8\pi^2 m_e}{he^2}\nu_{ik}\frac{S_{ik}^{(\mathrm{dip})}}{g_i},\quad f_{ki}^{(\mathrm{dip})}=\frac{8\pi^2 m_e}{he^2}\nu_{ki}\frac{S_{ik}^{(\mathrm{dip})}}{g_k}; \tag{4.117}$$

semnele tăriilor oscilatorilor se obțin automat cu ocazia determinării frecvenței după formula (1.2), $\nu=\nu_{jl}=\frac{E_l-E_j}{h}$; dat fiind că $E_i > E_k$, $\nu_{ik}=\frac{E_k-E_i}{h}<0$ și $\nu_{ki}=\frac{E_i-E_k}{h}>0$. O formă perfect analogă o au formulele pentru $f_{ik}^{(\mathrm{magn})}$ și $f_{ki}^{(\mathrm{magn})}$, iar pentru $f_{ik}^{(\mathrm{cvadr})}$ și $f_{ki}^{(\mathrm{cvadr})}$ se obține doar un alt coeficient (vezi (4.112)).

Pentru radiația de dipol condiționată de tranziții electrice, se poate demonstra o regulă foarte importantă privind *sumele tăriilor oscilatorilor* [134]. Suma tăriilor oscilatorilor, corespunzători tuturor tranzițiilor posibile de pe nivelul dat E_j pe alte nivele E_l, raportată la un singur grad de libertate al electronului, este egală cu unitatea :

$$\sum_l f_{jl}=1. \tag{4.118}$$

Pentru $E_l > E_j$ (absorbție, $E_l = E_i$, $E_j = E_k$), $f_{jl} > 0$; pentru $E_l < E_j$ (emisie, $E_l = E_k$, $E_j = E_i$), $f_{jl} < 0$. În particular, în cazul tranziției de pe nivelul fundamental E_1 obținem

$$\sum_l f_{1l}=1, \tag{4.119}$$

unde toți $f_{1l} > 0$.

În capitolul 6 vom întîlni un exemplu concret de aplicare a regulii sumelor, cu ocazia discutării probabilităților tranzițiilor pentru atomul de hidrogen (vezi p. 217).

Este esențial faptul că egalitatea sumelor tăriilor oscilatorilor cu unitatea corespunde oscilatorului liniar, avînd un singur grad de libertate. Acest lucru trebuie avut în vedere la aplicarea regulei sumelor (4.118). În particular, pentru tranzițiile electronice dintr-un atom liber corespunzătoare mișcării electronului cu trei grade de libertate, se introduc, ținînd seama de relația (4.57), tăriile *medii* ale oscilatorilor :

$$\bar{f}_{ik}^{(\mathrm{dip})}=\frac{1}{3}f_{ik}^{(\mathrm{dip})},\qquad \bar{f}_{ki}^{(\mathrm{dip})}=\frac{1}{3}f_{ki}^{(\mathrm{dip})}, \tag{4.120}$$

care sînt de trei ori mai mici decît tăriile totale ale oscilatorilor (4.117) și corespunzătoare unui singur grad de libertate a mișcării electronului, lucru de care trebuie ținut seama la calculul probabilităților de tranziție cu ajutorul tăriilor oscilatorului (vezi [134], p. 402, și [15], p. 158). În formulele (4.107) și (4.115), cu ocazia înlocuirii lui f prin $\bar{f}=\frac{f}{3}$, dispare factorul $\frac{1}{3}$.

În cazul moleculelor, cînd probabilitatea tranziției electronice de un anumit tip se determină cu ajutorul oscilatorilor liniari orientați de-a lungul unei axe oarecare, ceea ce corespunde unui grad de libertate a mișcării electronului, regula sumelor se poate aplica tăriilor oscilatorilor pentru aceste tranziții.

Tăria oscilatorului poate fi pusă în legătură cu așa-zisul număr al *electronilor de dispersie*. În teoria dispersiei, diferența dintre indicele de refracție și unitate este determinată de o sumă de termeni care depind de frecvențele tranzițiilor posibile și sînt proporționali cu produsele Nf_{jl}, unde N reprezintă numărul electronilor din unitatea de volum care participă la dispersie, iar f_{jl} tăria oscilatorului pentru tranziția corespunzătoare de frecvență ν_{jl}.

Produsul Nf_{jl} determină numărul N_{jl} al electronilor de dispersie, numărul efectiv de electroni cu frecvența de vibrație ν_{jl}, și atunci f_{jl} se poate determina ca fiind raportul dintre numărul electronilor de dispersie și numărul total al electronilor. Suma tuturor numerelor electronilor de dispersie este

$$\sum_l N_{jl}=\sum_l Nf_{jl}=N\sum_l f_{jl} \tag{4.121}$$

și egalitatea acestei sume cu unitatea, $\sum_l f_{jl}=1$, înseamnă că suma numerelor electronilor de dispersie coincide cu numărul total al electronilor care participă la fenomenul de dispersie.

Cînd fiecărui atom sau moleculă îi revine cîte un singur electron care, din punct de vedere clasic, efectuează oscilații liniare, suma $\Sigma f_{jl}=1$. Dacă numărul unor asemenea electroni este n, atunci această sumă trebuie să fie egală cu n. Menționăm că, pentru un atom liber, în formulele de dispersie intră tăria medie a oscilatorului (4.120) și nu tăria oscilatorului, calculată după formula (4.106) din probabilitatea totală de tranziție și corespunzătoare oscilațiilor a trei oscilatori perpendiculari între ei.

Numerele electronilor de dispersie și, prin urmare, tăriile oscilatorilor și probabilitățile tranzițiilor pot fi determinate studiindu-se dispersia anomală. Metoda cîrligelor, elaborată de Rojdestvenski [171], constituie și astăzi cea mai precisă metodă pentru determinarea probabilităților tranzițiilor.

§ 4.6. LĂRGIMEA NATURALĂ A NIVELELOR DE ENERGIE ȘI A LINIILOR SPECTRALE

Pînă în prezent am considerat nivelele de energie ca fiind riguros corespunzătoare unor anumite valori ale energiei sistemului E_i, iar tranzițiile dintre ele ca fiind corespunzătoare unor diferențe de energie $E_i - E_j$ riguros

determinate, adică unor frecvențe $\nu_{ij} = \frac{E_i - E_j}{h}$ bine determinate. În realitate, fiecare nivel de energie se caracterizează printr-un anumit interval de energie ΔE_i, *lărgimea nivelului*, și în mod corespunzător fiecare tranziție printr-un anumit interval ΔE_{ij} de energie, *lărgimea liniei*. Lărgimea liniei ΔE_{ij} este egală cu suma lărgimilor nivelelor care se combină (fig. 4.5):

$$\Delta E_{ij} = \Delta E_i + \Delta E_j. \tag{4.122}$$

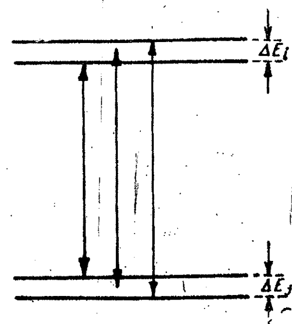


Fig. 4.5. – Lărgimea nivelelor de energie și lărgimea unei linii spectrale.

Lărgimea nivelelor și a liniilor pentru un sistem atomic liber, în repaus, se numește *lărgime naturală*. Ea este legată numai de probabilitățile de emisie spontană.

La început vom evalua ordinul de mărime al lărgimii naturale a nivelelor de energie, iar după aceea vom discuta problema privind *conturul* liniei spectrale (distribuția intensității în cadrul unei linii) și vom da o definiție riguroasă a lărgimii naturale.

Această evaluare poate fi făcută pe baza relațiilor cuantice de incertitudine referitoare la timp și la energie.

Dacă durata de existență a unui anumit sistem este Δt, incertitudinea în privința energiei acestui sistem este ΔE, cu condiția

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar. \tag{4.123}$$

Mărimea ΔE reprezintă tocmai lărgimea nivelului pentru care timpul de viață $\tau = \Delta t$. Nivelul este infinit de îngust numai atunci cînd timpul de viață al sistemului dat în starea respectivă este infinit de mare; aceasta are loc pentru nivelul normal al sistemului pentru care timpul de viață este infinit. Dimpotrivă, lărgimea unui nivel excitat, cu un timp de viață scurt, este considerabilă.

Luînd $\Delta t = \tau_i$, obținem în conformitate cu (4.123), pentru un anumit nivel,

$$\Delta E_i \sim \frac{\hbar}{\tau_i}. \tag{4.124}$$

În unități de frecvență, avem

$$\Delta\nu_i = \frac{\Delta E_i}{h} \sim \frac{1}{2\pi\tau_i}. \tag{4.125}$$

Această formulă determină incertitudinea în privința frecvenței prin intermediul timpului de viață. Pentru timpuri de viață obișnuite ale stărilor electronice excitate de ordinul a 10^{-8} s, obținem

$$\Delta\nu \sim \frac{1}{2\pi \cdot 10^{-8}} \text{ s}^{-1} \sim 10^7 \text{ s}^{-1}, \tag{4.126}$$

ceea ce pentru o frecvență $\nu = 10^{15}\text{ s}^{-1}$ ($\lambda = 3\,000$ Å) dă un raport $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ de ordinul a 10^{-8}, adică o lărgime foarte mică a nivelelor și a liniilor spectrale.

Este esențial faptul că mărimea $\Delta\nu$ nu depinde de ν. Pentru anumite timpuri de viață τ_i și τ_j ale nivelelor E_i și E_j care se combină, în conformitate cu (4.122) și (4.125)

$$\Delta\nu_{ij} = \Delta\nu_i + \Delta\nu_j \sim \frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j}\right) \tag{4.127}$$

fiind determinați doar cu ajutorul acestor timpuri de viață.

În formula fundamentală (4.125) putem exprima timpul de viață prin mărimea A_i inversă lui: probabilitatea totală a tranzițiilor spontane de pe nivelul dat E_i pe toate nivelele mai joase (vezi (4.15)). Aceasta dă

$$\Delta\nu_i \sim \frac{1}{2\pi} A_i, \tag{4.128}$$

adică lărgimea nivelului este proporțională cu probabilitatea totală a tranzițiilor spontane de pe nivelul considerat în jos și are același ordin de mărime că și probabilitatea respectivă*.

Pentru linia spectrală corespunzătoare tranziției de pe nivelul superior E_i pe nivelul inferior E_j, obținem

$$\Delta\nu_{ij} = \Delta\nu_i + \Delta\nu_j \sim \frac{1}{2\pi}(A_i + A_j). \tag{4.129}$$

Dacă nivelul inferior este cel fundamental, atunci în cazul lui, datorită faptului că $\tau = \infty$, $A_j = 0$ și lărgimea liniei coincide cu lărgimea nivelului superior de pe care se face tranziția.

Trebuie subliniat că și în cazul cînd $A_j = 0$ lărgimea liniei spectrale nu se determină cu ajutorul probabilității A_{ij} a tranziției date, ci cu ajutorul probabilității totale $A_i = \sum_k A_{ik}$ a *tuturor* tranzițiilor de pe nivelul superior, considerat pentru toate tranzițiile ca inițial. Doar atunci cînd tranziția de pe nivelul superior pe cel inferior, pentru care $A_j = 0$ este singura posibilă, se obține

$$A_i = A_{ij}, \quad \Delta\nu_{ij} \sim \frac{1}{2\pi} A_{ij}. \tag{4.130}$$

Un asemenea caz se întîlnește cu ocazia tranziției de pe primul nivel excitat E_2 pe nivelul fundamental E_1. Este important faptul că în cazul (4.130), pentru valori egale ale probabilității tranzițiilor, lărgimile liniilor $\Delta\nu$ sînt aceleași. În cazul general, acest lucru nu are loc.

* Dacă în locul frecvenței obișnuite se introduce frecvența circulară $\omega = 2\pi\nu$, factorul $1/2\pi$ se simplifică și (4.128) se scrie sub forma

$$\Delta\omega_i \sim A_i. \tag{4.128 a}$$

O discuţie generală nu permite să se determine conturul liniei spectrale, condiţionat de lărgimea ei naturală. Lucrul acesta poate fi efectuat doar cu ajutorul metodelor riguroase de electrodinamică cuantică. Cu toate acestea, aceleaşi rezultate se pot obţine foarte simplu printr-o tratare clasică a problemei şi prin folosirea principiului de corespondenţă. Cu această ocazie se determină şi unitatea naturală de măsură a lărgimilor nivelelor de energie şi a liniilor spectrale.

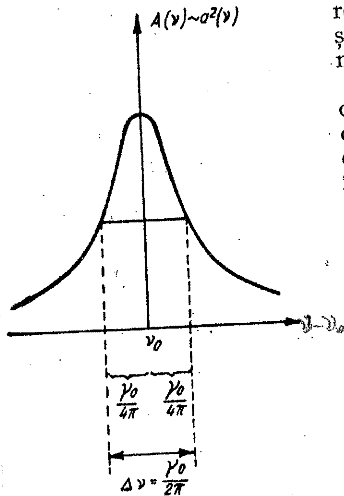


Fig. 4.6. — Conturul unei linii spectrale.

Aşa cum am văzut în paragraful precedent, un oscilator clasic se amortizează după o lege exponenţială (4.90) cu un coeficient de amortizare (4.91). Devierea sarcinii în oscilaţie în raport cu poziţia de echilibru se determină cu ajutorul formulei

$$q = a \cos 2\pi\nu_0 t = a_0 e^{-\frac{\gamma_0}{2}t} \cos 2\pi\nu_0 t, \tag{4.131}$$

în care amplitudinea oscilaţiilor descreşte după legea (4.89). Am însemnat cu ν_0 valoarea frecvenţei oscilaţiilor.

Oscilaţia amortizată nu mai apare riguros monocromatică şi poate fi reprezentată ca o suprapunere de oscilaţii cu frecvenţe ν diferite, apropiate de frecvenţa ν_0, şi cu amplitudini funcţii de ν şi care descresc o dată cu creşterea mărimii $|\nu - \nu_0|$.

În figura 4.6 se arată distribuţia amplitudinilor obţinute; după axa ordonatelor nu s-a luat amplitudinea însăşi, ci pătratul ei, care determină energia $W(\nu)$ radiată în funcţie de frecvenţa corespunzătoare şi, prin urmare, distribuţia intensităţilor în linia spectrală emisă, conturul ei. Pătratul amplitudinii $a^2(\nu)$, exprimat în funcţie de frecvenţă, este dat de formula

$$a^2(\nu) = a^2(\nu_0)\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2 \frac{1}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2}, \tag{4.132}$$

unde $a(\nu_0)$ este amplitudinea maximă, corespunzătoare frecvenţei $\nu = \nu_0$.

Formula (4.132) se obţine prin descompunerea coordonatei (4.131) a oscilatorului amortizat, care se poate exprima sub forma

$$q = q_0 e^{-\frac{\gamma_0}{2}t} e^{i\omega_0 t} \tag{4.133}$$

$\left(q_0 = \frac{a_0}{2},\ \omega_0 = 2\pi\nu_0\right)$, în integrală Fourier

$$q = \int_{-\infty}^{+\infty} q(\omega)\, e^{i\omega t}\, d\omega, \tag{4.134}$$

unde

$$q(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty} e^{-i\omega t} q\, dt = \frac{q_0}{2\pi}\int_0^{\infty} e^{i(\omega_0 - \omega)t} e^{-\frac{\gamma_0}{2}t} dt. \tag{4.135}$$

Integrarea expresiei (4.135) dă

$$q(\omega) = \frac{q_0}{2\pi} \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) - \frac{\gamma_0}{2}}, \tag{4.136}$$

de unde

$$|q(\omega)|^2 = \frac{q_0^2}{4\pi^2} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma_0^2}{4}} = |q(\omega_0)|^2 \left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2}, \tag{4.137}$$

ceea ce dă (4.132).

Distribuţiei pătratelor amplitudinilor oscilatorului amortizat îi corespunde o distribuţie a energiei radiante după frecvenţe

$$W(\nu) = W(\nu_0)\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2 \frac{1}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2}; \tag{4.138}$$

$W(\nu)$ se micşorează *de două ori* în comparaţie cu valoarea maximă $W(\nu_0)$ (vezi fig. 4.6) pentru

$$4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 = \left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2, \tag{4.139}$$

adică pentru $\nu - \nu_0 = \pm \frac{\gamma_0}{4\pi}$. Mărimea $\Delta\nu_0 = 2\frac{\gamma_0}{4\pi} = \frac{\gamma_0}{2\pi}$ (numită de multe ori semilărgime) caracterizează lărgimea liniei spectrale emise.

În teoria cuantică $\gamma_0 = A_0$, adică este egal cu probabilitatea tranziţiei spontane de frecvenţă ν pentru o tărie a oscilatorului egală cu 1 (vezi p. 121) şi în felul acesta lărgimea liniei spectrale este

$$\Delta\nu_0 = \frac{\gamma_0}{2\pi} = \frac{A_0}{2\pi}, \tag{4.140}$$

în perfect acord cu formula (4.128).

Introducerea valorii (4.91) a lui γ_0 dă

$$\Delta\nu_0 = \frac{4\pi e^2 \nu^2}{3 m_e c^3}, \tag{4.141}$$

adică lărgimea naturală creşte proporţional cu pătratul frecvenţei.

Dacă se trece de la scara frecvenţelor la scara lungimilor de undă, în virtutea relaţiei

$$\Delta\lambda = \Delta\frac{c}{\nu} = -\frac{c}{\nu^2}\Delta\nu \tag{4.142}$$

obținem valoarea

$$\Delta\lambda_0 = \frac{4\pi e^2}{3m_e c^2}, \tag{4.143}$$

care nu depinde de lungimea de undă și este constantă. În felul acesta, *în conformitate cu teoria clasică, lărgimea naturală a liniei, exprimată în lungimi de undă, nu depinde de lungimea de undă.*

Trebuie subliniat că rezultatele obținute nu sînt în contradicție cu concluziile trase mai sus cu privire la independența lărgimii $\Delta\nu$ a liniei spectrale de frecvență și la constanța ei în cazul constanței probabilității de tranziție în cazul (4.130). $\Delta\nu$ crește, conform (4.141), proporțional cu pătratul frecvenței, iar $\Delta\lambda$ rămîne, în conformitate cu (4.143), constant în cazul clasic, adică pentru o tărie a oscilatorului egală cu 1.

Mărimea $\Delta\lambda_0$ este foarte mică :

$$\Delta\lambda_0 = 1{,}16 \cdot 10^{-12}\ \text{cm} = 0{,}000116\ \text{Å}. \tag{4.144}$$

Dat fiind că formula (4.143) determină constanța valorii absolute a lărgimii liniei spectrale, lărgimea relativă $\frac{\Delta\lambda_0}{\lambda}$ variază invers proporțional cu lungimea de undă. Ea este foarte mică chiar în domeniul optic al spectrului și complet neglijabilă în domeniul frecvențelor radio.

Pentru a trece de la formulele clasice la formulele cuantice corespunzătoare, $\gamma_0 = A_0$ trebuie înlocuit prin probabilitățile reale ale tranzițiilor A. În cazul cel mai simplu, în care se discută tranziția de pe primul nivel excitat pe cel normal, lărgimile nivelului excitat și ale liniei spectrale corespunzătoare sînt aceleași, și anume

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} A_{21} = \frac{1}{2\pi} f_{21} A_0, \tag{4.145}$$

unde f_{21} este tăria oscilatorului pentru tranziția $E_2 \to E_1$. Conturul liniei se va determina cu ajutorul formulei (4.138), în care $\gamma_0 = A_0$ se înlocuiește prin mărimea $\gamma_{21} = A_{21} = f_{21} A_0 = f_{21}\gamma_0$.

În cazul general însă, lărgimea unei linii spectrale nu se determină doar cu ajutorul probabilității A_{ij} a tranziției dintre nivelele E_i și E_j care se combină între ele, ci depinde și de lărgimea ambelor nivele în conformitate cu formula (4.127). Lărgimea totală a fiecărui nivel se determină cu ajutorul probabilității totale a tuturor tranzițiilor spontane de pe nivelul dat E_i pe toate nivelele mai joase E_k, adică prin mărimea $\gamma_i = A_i = \sum_k A_{ik}$, iar lărgimea liniei spectrale se găsește cu ajutorul formulei (vezi [140], p. 217)

$$2\pi\Delta\nu_{ij} = \gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j = \sum_k A_{ik} + \sum_k A_{jk}. \tag{4.146}$$

Conturul liniei se determină cu ajutorul formulei (4.138), în care $\gamma_0 = A_0$ se înlocuiește prin γ_{ij}. În general vorbind,

$$\gamma_{ij} = \sum_k A_{ik} + \sum_k A_{jk} > A_{ij}, \tag{4.147}$$

adică linia este mai largă decît o cere probabilitatea A_{ij}. Timpul de viață al stării excitate, conform cu (4.15), este

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_k A_{ik}} \leqslant \frac{1}{A_{ij}}. \tag{4.148}$$

Semnul de egalitate poate apărea numai atunci cînd de pe nivelul E_i nu sînt posibile tranziții pe nivelele $E_k < E_i$, în afară de nivelul E_j.

În felul acesta, în cazul general, lărgimea liniei este mai mare, iar timpul de viață mai mic decît valoarea care ar corespunde probabilității tranziției dintre nivelele ce se combină.

Drept exemplu se poate da cazul a trei nivele, E_1, E_2 și E_3 (fig. 4.7), pentru care probabilitatea tranziției $E_2 \to E_1$ este mare, iar probabilitățile tranzițiilor $E_3 \to E_2$ și $E_3 \to E_1$ sînt mici. Nivelul E_1, fiind fundamental, este infinit de îngust, nivelul E_2 larg ($A_{21} = A_2$ este mare), iar nivelul E_3 îngust ($A_{32} + A_{31} = A_3$ este mic). Linia intensă ν_{21} este largă, iar dintre liniile slabe ν_{32} și ν_{31}, prima este largă, iar cea de-a doua îngustă. Imaginea care se obține în spectru este arătată schematic în partea de jos a figurii 4.7. Timpul de viață pe nivelul E_2 este mic, iar timpul de viață pe nivelul E_3 mare; ambelor linii ν_{32} și ν_{31} le corespunde același timp de viață $\tau_3 = \frac{1}{A_{32} + A_{31}}$ mai mic decît $\frac{1}{A_{32}}$ și $\frac{1}{A_{31}}$.

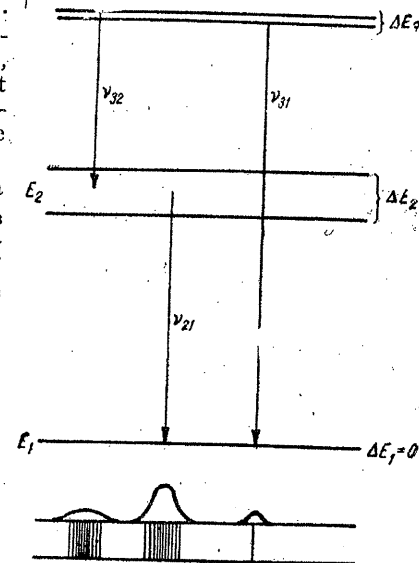


Fig. 4.7. — Lărgimea liniilor spectrale în cazul tranzițiilor dintre trei nivele de diferite lărgimi.

Pînă în prezent am analizat lărgimea nivelelor de energie legate de emisia spontană. În cazul în care asupra sistemului atomic acționează o radiație, durata de existență a sistemului în starea dată se micșorează ca urmare a tranzițiilor forțate (absorbție și emisie forțată) din această stare, ceea ce conduce la o lărgire suplimentară γ_{fort} a nivelelor de energie. În particular, din cauza absorbției, nivelul fundamental de energie încetează de a mai fi infinit de îngust. Însă, dacă densitățile de energie radiantă nu sînt exagerat de mari, lărgimea γ_{fort} este mică în comparație cu lărgimea γ_{em} condiționată de emisia spontană și de cele mai multe ori poate fi neglijată. Vom analiza mai tîrziu alte cauze de lărgire ale liniilor spectrale care conduc la lărgimi mult mai mari decît lărgimea naturală (vezi §§ 5.6, 13.4 și 15.4).

§ 4.7. REGULILE DE SELECȚIE PENTRU CELE MAI SIMPLE TIPURI DE SIMETRIE

După cum am văzut în §§ 4.3 și 4.4, probabilitățile tranzițiilor sînt determinate de valorile momentului electric sau magnetic al tranziției corespunzătoare: pentru radiația de dipol obișnuită de mărimea $\mathbf{P}_{ik}$ a momentului electric de dipol, pentru radiațiile de cvadripol și magnetică de mărimea $\mathbf{Q}_{ik}$ a momentului de cvadripol electric și de mărimea $\boldsymbol{\mu}_{ik}$ a momentului magnetic de dipol respectiv. Aceste mărimi însă nu sînt diferite de zero pentru toate tranzițiile. De regulă, pentru sistemul atomic considerat, pentru un anumit tip de radiație sînt posibile sau, cum se spune, *permise* numai o parte din tranziții; momentele celorlalte tranziții se anulează și, prin urmare, probabilitățile tranzițiilor respective devin nule: tranzițiile sînt imposibile, ele *sînt interzise*. Condițiile ce determină care dintre tranziții sînt permise și care interzise se numesc *reguli de selecție*. Aspectul spectrelor depinde în mare măsură de regulile de selecție, care, reducînd numărul tranzițiilor posibile, fac spectrul mai simplu și caracteristic și joacă un important rol în interpretarea spectrelor.

Regulile de selecție sînt legate în primul rînd de proprietățile de simetrie ale sistemului. Cunoscînd simetria unui sistem dat și tipurile de simetrie ale nivelelor, putem găsi regulile de selecție pentru tipul dat de radiație (de dipol, de cvadripol, magnetică), fără să facem calculul mărimilor momentelor tranziției și utilizînd numai metodele teoriei grupurilor. În cazurile cele mai simple, regulile de selecție se obțin pe cale elementară, chiar fără aplicarea efectivă a teoriei grupurilor*. Pentru un sistem atomic care prin simetria sa se încadrează într-un anumit grup, se obțin anumite reguli de selecție. În general vorbind, aceste reguli sînt diferite pentru diversele tipuri de radiație: de dipol, de cvadripol și magnetică.

O importanță deosebită au regulile de selecție pentru radiația de dipol, pentru care tranzițiilor permise le corespund probabilități mari în comparație cu radiațiile de cvadripol și magnetică (vezi evaluările din § 4.4). Tranzițiile din domeniul optic, interzise pentru radiația de dipol, se numesc de obicei tranziții interzise, deși ele pot fi permise (iar în unele cazuri obligatoriu permise) pentru radiațiile de cvadripol și magnetică. Luarea în considerare a ultimelor este importantă tocmai datorită faptului că într-o serie de cazuri se observă linii slabe, interzise pentru radiația de dipol, care își datorează apariția radiațiilor magnetică și de cvadripol.

Aici vor fi discutate regulile de selecție pentru cele mai simple tipuri de simetrie ale sistemelor atomice, corespunzătoare grupurilor de ordinul doi, cînd există numai o singură operație de simetrie, diferită de cea identică: oglindirea i în raport cu centrul sau oglindirea σ în raport cu un plan ori rotația C_2 în jurul unei axe de simetrie de ordinul doi (adică o rotație cu 180°)

* În acest caz însă se utilizează în mod tacit principiile de bază ale teoriei grupurilor aplicate la proprietățile de simetrie ale sistemelor atomice.

în cazul simetriei spațiale sau permutarea P a două particule identice în cazul simetriei de permutare. În aceste cazuri, așa cum s-a arătat mai înainte (p. 87), există două tipuri de simetrie opuse din punctul de vedere al proprietăților lor.

Pentru operația de simetrie dată, fiecare componentă a momentului de dipol (electric), a momentului magnetic sau a momentului de cvadripol al sistemului fie își păstrează semnul, fie și-l schimbă*. De exemplu, în cazul oglindirii în raport cu originea coordonatelor luată ca centru de simetrie, momentul de dipol al sistemului $\mathbf{P} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i$ (vezi (4.33)) și, prin urmare, fiecare dintre componentele lui își schimbă semnul, iar în cazul oglindirii în raport cu planul de simetrie $\sigma^{(z)}$ perpendicular pe axa z își schimbă semnul componenta $P_z = \sum_i e_i z_i$ și își păstrează semnele componentele $P_x = \sum_i e_i x_i$ și $P_y = \sum_i e_i y_i$.

Regulile de selecție depind de comportarea componentei momentului sistemului față de operația de simetrie și de tipurile de simetrie ale nivelelor de energie E_i și E_k între care se analizează tranziția: dacă componenta nu-și schimbă semnul la o operație de simetrie, sînt permise tranzițiile corespunzătoare dintre nivelele cu același tip de simetrie; în caz contrar, sînt permise tranzițiile corespunzătoare dintre nivelele tipurilor de simetrie opuse.

Aceste reguli de selecție se obțin foarte simplu din analiza proprietăților momentelor de tranziție sau a componentelor lor, adică a mărimilor $\mathbf{P}_{ik}$, $\boldsymbol{\mu}_{ik}$, $\mathbf{Q}_{ik}$ sau $(P_\lambda)_{ik}$, $(\mu_\lambda)_{ik}$, $(Q_{\lambda\mu})_{ik}$ pentru momentele de dipol electric, magnetic și de cvadripol prin care se exprimă probabilitățile tranzițiilor în conformitate cu formulele (4.35), (4.73) și (4.79). Mărimile corespunzătoare se reprezintă prin elemente de matrice de forma (vezi, de exemplu (4.40) și (4.81))

$$M_{ik} = \int \psi_i^* M \psi_k \, dx, \qquad (4.149)$$

unde M este momentul analizat sau o componentă a lui, iar ψ_i și ψ_k funcțiile de undă ale stărilor cu energia E_i și E_k. Elementul de matrice este o mărime constantă care nu trebuie să varieze, adică trebuie să fie invariantă pentru oricare operații de simetrie posibile pentru sistemul dat. Dacă însă elementul de matrice își schimbă semnul la o operație de simetrie, aceasta înseamnă că $M_{ik} = -M_{ik}$, adică $M_{ik} = 0$, și, prin urmare, tranziția $E_i \to E_k$ este interzisă. Din invarianța elementului de matrice (4.149) rezultă că dacă M nu-și schimbă semnul la o operație de simetrie, ambele funcții de undă trebuie fie să-și păstreze semnul, fie să și-l inverseze; dacă lucrurile se petrec invers, și anume M își schimbă semnul, atunci una dintre funcțiile de undă trebuie să-și păstreze semnul, iar cealaltă să și-l schimbe. În primul caz, în conformitate cu (3.18), se combină nivelele de energie cu același tip de simetrie, în cel de-al doilea caz de tipuri opuse de simetrie, ceea ce demonstrează regulile de selecție formulate.

Comportarea componentelor momentelor de dipol electric, magnetic și de cvadripol la operații de simetrie se determină cu ușurință dacă ținem seama de faptul că componentele momentului de dipol P_x, P_y, P_z se comportă întocmai ca coordonatele x, y, z, componentele momentului de cvadripol Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}, Q_{xy}, Q_{yz}, Q_{zx} întocmai ca produsele coordonatelor x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx (vezi (4.76)), iar componentele momentului magnetic μ_x, μ_y, μ_z întocmai

* În cazul operațiilor σ și C_2, pentru o alegere corespunzătoare a orientării axelor x, y, z ale sistemului rectangular de coordonate.

ca produsele coordonatelor yz, zx şi xy. Ultima afirmaţie rezultă din faptul că momentul magnetic este proporţional cu momentul mecanic, care are componente de tipul

$$M_x = m(y\dot{z} - z\dot{y}),\ M_y = m(z\dot{x} - x\dot{z}) \text{ şi } M_z = m(x\dot{y} - y\dot{x})$$

(m, masa particulei) *.

Oglindirea în raport cu centrul este echivalentă cu transformarea coordonatelor

$$x' = -x,\ y' = -y,\ z' = -z, \tag{4.150}$$

cu care ocazie toate componentele momentului de dipol îşi schimbă semnul, iar toate componentele momentelor de cvadripol şi magnetic îşi păstrează semnul.

La oglindirea în raport cu un plan de simetrie perpendicular pe axa z,

$$x' = x,\ y' = y,\ z' = -z, \tag{4.151}$$

prin urmare P_x, P_y, Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}, Q_{xy}, M_z îşi păstrează semnul, iar P_z, Q_{xz}, Q_{yz}, M_x, M_y şi-l schimbă.

La rotaţia în jurul axei de simetrie de ordinul doi care coincide cu axa z, dimpotrivă,

$$x' = -x,\ y' = -y,\ z' = z, \tag{4.152}$$

aşa încît P_z, Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}, Q_{xy}, M_z îşi păstrează semnul, iar P_x, P_y, Q_{xz}, Q_{yz}, M_x, M_y şi-l schimbă. Spre deosebire de cazurile oglindirii (4.150) şi (4.151), la rotaţii (4.152) vectorii **P** şi **μ** se comportă în acelaşi mod.

În cazul permutărilor de particule identice, toate momentele rămîn neschimbate, deoarece depind în acelaşi mod de coordonatele particulelor (vezi, de exemplu, (4.33) şi (4.76)).

În tabela 4.2 se arată comportarea componentelor momentelor dipolar, magnetic şi cvadripolar în cazul unor oglindiri în raport cu centrul şi cu un plan de simetrie, cum şi la rotaţii cu 180° în jurul unei axe de ordinul doi.

Tabela 4.2

Comportarea momentelor componente în cazul celor mai simple grupuri spaţiale

Grupul	Operaţia de simetrie	Comportarea componentelor											
		P_x	P_y	P_z	μ_x	μ_y	μ_z	Q_{xx}	Q_{yy}	Q_{zz}	Q_{yz}	Q_{zx}	Q_{xy}
Oglindirea în raport cu centrul de simetrie (inversiunea) C_i	i	−			+			+					
Oglindirea în raport cu planul de simetrie C_s	$\sigma^{(x)}$	−	+	+	+	−	−	+			+	−	−
	$\sigma^{(y)}$	+	−	+	−	+	−	+			−	+	−
	$\sigma^{(z)}$	+	+	−	−	−	+	+			−	−	+
Rotaţia cu 180° în jurul axei de simetrie C_2	$C_2^{(x)}$	+	−	−	+	−	−	+			+	−	−
	$C_2^{(y)}$	−	+	−	−	+	−	+			−	+	−
	$C_2^{(z)}$	−	−	+	−	−	+	+			−	−	+

* Momentul mecanic este un vector axial, sau, cu alte cuvinte, un tensor antisimetric de rangul doi, avînd componentele $M_{yz} = -M_{zy}$, $M_{zx} = -M_{xz}$, $M_{xy} = -M_{yx}$, pe care le-am notat mai înainte M_x, M_y, M_z.

În cazurile în care în tabelă apare semnul plus, se combină stările cu aceiaşi simetrie atunci cînd apare semnul minus stările cu simetrie contrară.

Deosebit de importantă este regula de selecţie pentru grupul de oglindire în raport cu centrul. Dat fiind că momentul de dipol **P** îşi schimbă semnul cu ocazia inversiunii, iar momentul magnetic **μ** şi momentul de cvadripol **Q** nu şi-l schimbă, în cazul radiaţiei de dipol nivelele pare se combină cu cele impare, iar în cazul radiaţiei magnetice şi de cvadripol cele pare cu pare şi cele impare cu impare.

Introducînd notaţia g pentru stările pare şi u pentru cele impare *, putem scrie :

radiaţia dipolară $\qquad g \leftrightarrow u, \qquad$ (4.153)

radiaţia magnetică
radiaţia cvadripolară $\Big\} \qquad g \leftrightarrow g, \quad u \leftrightarrow u. \qquad$ (4.154)

Regula de selecţie de mai sus are un caracter *alternativ* : tranziţiile permise pentru radiaţia de dipol sînt interzise pentru radiaţiile magnetică şi de cvadripol şi, dimpotrivă, apare, aşadar, o *interdicţie alternativă*. Împărţirea nivelelor de energie în pare şi impare este valabilă pentru toţi atomii, deoarece aceştia prezintă totdeauna un centru de simetrie, nucleul (vezi p. 75), şi de aceea, pentru atomi, radiaţia magnetică şi cea de cvadripol se obţin tocmai atunci cînd radiaţia de dipol este interzisă (pentru tranziţii interzise). Acelaşi lucru este valabil şi pentru molecule a căror configuraţie de echilibru are un centru de simetrie.

În cazul grupului de permutări de particule identice, toate momentele rămîn neschimbate faţă de permutarea a două particule identice ; de aceea nivelele simetrice se combină cu cele simetrice, iar cele antisimetrice cu cele antisimetrice ; la tranziţii simetria se păstrează totdeauna. Avem

$$s \leftrightarrow s, \quad a \leftrightarrow a, \tag{4.155}$$

unde s simbolizează nivelele simetrice, iar a pe cele antisimetrice.

Aşa cum s-a văzut în § 3.3, funcţiile de undă totale ale sistemului în ansamblu sînt, în cazul existenţei unor particule identice, fie simetrice, fie antisimetrice faţă de permutarea particulelor (după cum particulele au spin întreg sau semiîntreg), şi în acest caz regulile de selecţie sînt triviale. Totuşi, anumiţi factori în care se descompune funcţia de undă pot fi într-o serie de cazuri (de exemplu atunci cînd aceasta se poate prezenta aproximativ sub forma unui produs dintre o funcţie depinzînd doar de coordonate spaţiale şi o altă funcţie depinzînd doar de coordonatele spinoriale) alt simetrici, cît şi antisimetrici, şi atunci regulile de selecţie (4.153) joacă un rol important.

Nu ne vom opri aici asupra regulilor de selecţie pentru grupuri punctuale finite de ordin mai mare de doi. Această problemă va fi discutată în capitolul 23.

* În germană *gerade* "par" şi *ungerade* "impar".

§ 4.8. REGULILE DE SELECȚIE PENTRU MOMENTUL CINETIC ȘI PROIECȚIILE LUI

În spectroscopie prezintă o importanță deosebită regulile de selecție pentru numerele cuantice J și m, care determină mărimea momentului cinetic și a proiecției acestuia. Aceste reguli sînt legate de simetria sferică (grupul tridimensional de rotații) și de simetria axială (grupul de rotații în jurul axei) a sistemului considerat. *Pentru radiația de dipol și cea magnetică, regulile de selecție sînt aceleași*, și anume

$$\Delta J = 0, \pm 1 \tag{4.156}$$

și

$$\Delta m = 0, \pm 1, \tag{4.157}$$

cu alte cuvinte atît J, cît și m pot varia cu zero sau cu ± 1.

Pentru radiația de cvadripol, regulile de selecție se deosebesc de (4.156) și (4.157) prin aceea că sînt posibile și variații ale lui J și m cu ± 2 și *sînt de forma*

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \tag{4.158}$$

și

$$\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2. \tag{4.159}$$

Regulile de selecție (4.156) — (4.159) corespund legii de conservare a momentului cinetic. În cazul tranzițiilor de dipol și magnetice are loc emisia sau absorbția fotonului cu un moment cinetic egal cu 1, iar în cazul tranzițiilor de cvadripol cu un moment egal cu 2. În virtutea legii menționate mai înainte, pentru absorbție avem $\mathbf{J}_1 + \mathbf{l} = \mathbf{J}_2$, iar pentru emisie $\mathbf{J}_1 = \mathbf{J}_2 + \mathbf{l}$, unde $\mathbf{J}_1$ și $\mathbf{J}_2$ sînt momentele inițial și final ale sistemului atomic, iar $\mathbf{l}$ momentul fotonului. Valorile $\Delta J = 0, \pm 1$ și $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ depind de orientarea relativă a momentelor sistemului și a momentului fotonului (fig. 4.8). Din aceste reprezentări intuitive rezultă imediat faptul că există reguli de selecție suplimentare:

radiația de dipol și cea magnetică	$J = 0 \leftrightarrow J = 0$	interzise	(4.160)
radiația de cvadripol	$J = 0 \leftrightarrow J = 0$ $J = 1/2 \leftrightarrow J = 1/2$ $J = 0 \leftrightarrow J = 1$	interzise	(4,161)

Într-adevăr, în cazul (4.160), variația $\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2$ a momentului sistemului cu ocazia tranziției este nulă, iar în cazul (4.161) este nulă sau egală cu unitatea, ceea ce face imposibilă emisia sau absorbția fotonului cu un moment 1 sau 2.

Se poate arăta sub formă generală [141] că radiația 2^l-polară (vezi p. 113) are un moment cinetic egal cu l indiferent de faptul dacă această radiație este electrică sau magnetică *. De aici rezultă că momentul este egal cu 1 pentru radiația de dipol (electrică și magnetică) și cu 2 pentru radiația de cvadripol ($l = 2$).

Este important faptul că pentru diversele variații ale numărului cuantic magnetic m sînt diferite de zero diversele componente $(P_\lambda)_{J'm', J''m''}$, $(\mu_\lambda)_{J'm', J''m''}$ și $(Q_{\lambda\mu})_{J'm', J''m''}$ ale momentelor tranzițiilor, adică diverselor

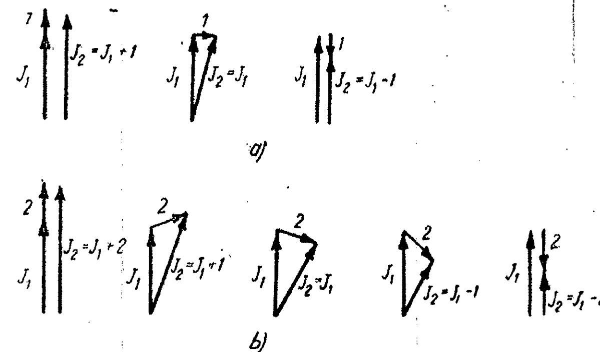


Fig. 4.8. — Variația momentului cinetic în cazul diverselor tranziții: *a* — tranziții dipolare și magnetice; *b* — tranziții cvadripolare.

$\Delta m = m' - m''$ le corespund, conform reprezentărilor intuitive, oscilatori orientați în moduri diferite. În particular, pentru radiațiile de dipol și magnetică, tranzițiilor $\Delta m = 0$ le corespund oscilatori orientați după direcția preferențială z ($(P_z)_{J'm, J''m} \neq 0$, $(\mu_z)_{J'm, J''m} \neq 0$), iar tranzițiilor $\Delta m = \pm 1$ oscilatori orientați perpendicular pe această direcție ($(P_x)_{J'm, J''m\pm 1} \neq 0$, $(\mu_x)_{J'm, J'm\pm 1} \neq 0$ și $(P_y)_{J'm, J'm\pm 1} \neq 0$, $(\mu_y)_{J'm, J'm\pm 1} \neq 0$). Acest lucru condiționează polarizația radiației. Pentru $\Delta m = 0$ se obține o polarizație liniară de-a lungul axei z, iar pentru $\Delta m = \pm 1$, așa cum se poate arăta, o polarizație circulară în planul xy.

Regulile de selecție pentru numerele cuantice J și m și polarizația radiației corespunzătoare lor se pot găsi analizînd invarianța componentelor elementelor de matrice ale vectorului (în cazul radiațiilor de dipol și magnetică) și a componentelor elementelor de matrice ale tensorului (în cazul radiației de cvadripol) față de operațiile de simetrie ale grupului de rotații tridimensionale și ale grupului de rotații în jurul axei. De observat că deosebirea dintre vectorul momentului magnetic $\boldsymbol{\mu}$ (axial) și vectorul polar al momentului de dipol $\mathbf{P}$ este neesențială; ea se manifestă numai cu ocazia operațiilor de oglindire (vezi tabela 4.2).

Elementele de matrice pentru componentele A_λ ale vectorului $\mathbf{A}$ sînt de forma (vezi (4.53) $i = J'$, $\alpha = m'$, $k = J''$, $\beta = m''$).

$$(A_\lambda)_{J'm', J''m''} = \int \psi^*_{J'm'} A_\lambda \psi_{J''m''} \, dx. \tag{4.162}$$

* Radiațiile electrică și magnetică se deosebesc prin paritatea lor.

iar pentru componentele $T_{\lambda\mu}$ ale tensorului, de forma

$$(T_{\lambda\mu})_{J'm', J''m''} = \int \psi^*_{J'm'} T_{\lambda\mu} \psi_{J''m''} \, dx. \tag{4.163}$$

Să analizăm la început comportarea elementelor de matrice cu ocazia operaţiilor de rotaţie în jurul axei. La o rotaţie cu un unghi φ_1, funcţiile de undă, în conformitate cu (3.39) *, se transformă după legea

$$\left.\begin{aligned} \psi'_{J''m''} &= e^{-im''\varphi_1} \psi_{J''m''}, \\ \psi'_{J'm'} &= e^{-im'\varphi_1} \psi_{J'm'}. \end{aligned}\right\} \tag{4.164}$$

Componenta A_z a vectorului după axa z nu se modifică la o rotaţie şi obţinem

$$(A_z)'_{J'm', J''m''} = \int \psi'^*_{J'm'} A'_z \psi'_{J''m''} \, dx =$$

$$= \int \psi^*_{J'm'} A_z \psi_{J''m''} e^{i(m'-m'')\varphi_1} dx = (A_z)_{J'm', J''m''} e^{i(m'-m'')\varphi_1}. \tag{4.165}$$

Din invarianţa elementului de matrice rezultă că

$$e^{i(m'-m'')\varphi_1} = 1, \tag{4.166}$$

de unde

$$m' = m'' \quad \text{pentru } A_z. \tag{4.167}$$

Acelaşi rezultat se obţine pentru componenta T_{zz} a tensorului, care se transformă întocmai ca z^2. Celelalte componente A_x şi A_y ale vectorului, cum şi restul de componente ale tensorului, nu se transformă identic, ci într-un mod mai complicat, în conformitate cu legea (3.37) a transformărilor coordonatelor (unde $a_{xx} = a_{yy} = \cos\varphi$, $-a_{yx} = a_{xy} = \sin\varphi$). Din acestea putem construi însă combinaţiile lor liniare, care se transformă identic pînă la un factor. Asemenea combinaţii sînt $A_x \pm iA_y$, în cazul vectorului, şi $T_{xx} + T_{yy}$, $T_{xz} \pm iT_{yz}$, $T_{xx} - T_{yy} \pm iT_{xy}$, în cazul tensorului. Ele se transformă după legea:

$$A'_x \pm iA'_y = A_x \cos\varphi_1 + A_y \sin\varphi_1 \pm i(-A_x \sin\varphi_1 + A_y \cos\varphi_1) =$$

$$= A_x(\cos\varphi_1 \mp i\sin\varphi_1) \pm iA_y(\cos\varphi_1 \mp i\sin\varphi_1) = (A_x \pm iA_y) e^{\mp i\varphi_1}, \tag{4.168}$$

$$T'_{xx} + T'_{yy} = (T_{xx} + T_{yy}) \cdot 1, \tag{4.169}$$

$$T'_{xz} \pm iT'_{yz} = (T_{xz} \pm iT_{yz}) e^{\mp i\varphi_1}, \tag{4.170}$$

$$T'_{xx} - T'_{yy} \pm iT'_{xy} = (T_{xx} - T_{yy} \pm iT_{xy}) e^{\mp 2i\varphi_1}. \tag{4.171}$$

La rotaţii, elementele de matrice corespunzătoare se înmulţesc prin exponenţialele $e^{i(m'-m'')\varphi_1}$, $e^{i(m'-m''\mp 1)}$ şi $e^{i(m'-m''\mp 2)\varphi_1}$, diferite de zero numai pentru $m' - m'' = 0$, $m' - m'' = \pm 1$, $m' - m'' = \pm 2$.

În cele două din urmă obţinem pentru componentele vectorului

$$\left.\begin{aligned} m' &= m'' && \text{pentru } A_z \\ m' &= m'' \pm 1 && \text{pentru } A_x \pm iA_y \end{aligned}\right\}, \tag{4.172}$$

* Am analizat legea de transformare pentru momentul orbital; în cazul general al unui moment mecanic oarecare, legea de transformare are o formă similară.

şi pentru componentele tensorului

$$\left.\begin{aligned} m &= m' && \text{pentru } T_{zz} \text{ şi } T_{xx} + T_{yy}\,^*, \\ m' &= m'' \pm 1 && \text{pentru } T_{xz} \pm iT_{yz}, \\ m' &= m \pm 2 && \text{pentru } T_{xx} - T_{yy} \pm iT_{xy}. \end{aligned}\right\} \tag{4.173}$$

În felul acesta am obţinut regulile de selecţie (4.157) şi (4.159) şi, mai mult decît atît, am determinat care componente sînt diferite de zero în cazul variaţiei date a numărului cuantic magnetic. Cu alte cuvinte, am găsit care oscilatori corespund tranziţiilor cu diverse valori ale lui Δm. Acest lucru dă indicaţii asupra polarizaţiei radiaţiei studiate. De exemplu, în cazul (4.162), adică pentru radiaţiile de dipol şi magnetică, regulii de selecţie $\Delta m = m' - m'' = 0$ îi corespunde un oscilator liniar orientat de-a lungul axei z, iar regulii de selecţie $\Delta m = m' - m'' = \pm 1$ un sistem de doi oscilatori liniari identici, orientaţi după axele x şi y şi care oscilează cu o diferenţă de fază $\pm \frac{\pi}{2}$, ceea ce ne dă o rotaţie după un cerc în jurul axei z**.

În primul caz, radiaţia este polarizată liniar, iar în cel de-al doilea caz este polarizată circular.

În cazul operaţiilor grupului tridimensional de rotaţii legea de transformare a funcţiilor de undă este mai complicată. Funcţiile de undă $\psi^*_{J'm'}$ se transformă simultan formînd reprezentarea ireductibilă $D_{J'}$ cu dimensiunea $2J' + 1$; funcţiile de undă $\psi_{J''m''}$ se transformă şi ele simultan, formînd reprezentarea ireductibilă $D_{J''}$ cu dimensiunea $2J'' + 1$***. Cele trei componente A_λ ($\lambda = x, y, z$) ale vectorului A se transformă şi ele conform reprezentării ireductibile a grupului de rotaţie, şi anume conform reprezentării tridimensionale D_1. În mod analog, cele cinci componente independente ale tensorului se transformă în conformitate cu reprezentarea ireductibilă D_2 cu dimensiunea 5****.

Elementele de matrice (4.162) se transformă conform produsului direct al reprezentărilor $D_{J'}$, D_1 şi $D_{J''}$ (vezi p. 95), iar elementele de matrice (4.163) după produsul reprezentărilor $D_{J'}$, D_2 şi $D_{J''}$, adică în conformitate cu $D_{J'} \times D_1 \times D_{J''}$ şi $D_{J'} \times D_2 \times D_{J''}$.

Se poate arăta (vezi, de exemplu, [55], vol. II, p. 69) că elementele de matrice sînt diferite de zero doar dacă produsul direct triplu, în conformitate cu care ele se transformă în cazul tranziţiei considerate, *conţine reprezentarea identică* D_0. Descompunînd produsele directe $D_{J'} \times D_1$ şi $D_{J'} \times D_2$ în conformitate cu (3.52), obţinem *****.

$$D_{J'} \times D_1 = D_{J'+1} + D_{J'} + D_{J'-1} \tag{4.174}$$

şi

$$D_{J'} \times D_2 = D_{J'+2} + D_{J'+1} + D_{J'} + D_{J'-1} + D_{J'-2}. \tag{4.175}$$

* Conform condiţiei $T_{xx} + T_{yy} + T_{zz} = 0$ (vezi observaţia de la p. 116, $T_{\lambda\mu} = Q_{\lambda\mu}$) pentru un moment de cuadripol avem $T_{xx} + T_{yy} = -T_{zz}$ şi $m' = m''$ corespunde doar unei singure componente.

** În virtutea simetriei $|A_x| = |A_y| = A_0$ şi pentru o oscilaţie armonică după axa x avem $A_0 e^{i\omega t}$, iar pentru una după axa y, $iA_0 e^{i\omega t} = A_0 e^{i\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)}$, ceea ce corespunde unei rotaţii după un cerc în jurul axei z.

*** Reprezentarea $D^*_{J'}$, formată cu ajutorul funcţiilor de undă conjugate, coincide cu reprezentare $D_{J'}$ (caracterele lor sînt identice).

**** Aceasta are loc pentru $T_{xx} + T_{yy} + T_{zz} = 0$. Dacă suma $T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}$ nu este nulă, ea este un invariant al tensorului şi se transformă în conformitate cu reprezentarea unidimensională identică D_0.

***** Înmulţirea reprezentărilor ireductibile se poate face în orice ordine.

Reprezentarea identică D_0 se poate obține cu ocazia înmulțirii a două reprezentări ireductibile numai dacă ele sînt identice (cf (3.52), doar pentru $J_1 = J_2$ obținem $J = J_1 - J_2 = 0$; în toate celelalte cazuri ($J_1 \neq J_2$), valoarea nulă este imposibilă). De aici rezultă că în produsul

$$(D_{J'} \times D_1) \times D_{J''} = (D_{J'+1} + D_{J'} + D_{J'-1}) \times D_{J''}$$

reprezentarea identică se obține numai în cazurile $J'' = J' + 1$, $J'' = J'$ și $J'' = J' - 1$, cu alte cuvinte obținem regula de selecție (4.156).

În mod analog se obține și regula de selecție (4.158). Se poate ușor vedea că regulile de selecție suplimentare (4.160) și (4.161) rezultă din faptul că $(D_0 \times D_1) \times D_0 = D_1 \times D_0 = D_1 \neq D_0$, $(D_{1/2} \times D_2) \times D_{1/2} = (D_{5/2} + D_{3/2}) \times D_{1/2} = D_3 + 2D_2 + D_1$ ș. a. m. d.

Metoda de deducere a regulilor de selecție prin descompunerea triplului produs direct al reprezentărilor, conform cărora se transformă funcțiile de undă ale nivelelor considerate și ale componentelor momentelor, este generală și poate fi folosită în toate cazurile. Pentru nivelele nedegenerate și pentru componentele momentelor care se transformă identic, utilizarea ei se reduce la cercetarea invarianței unui element de matrice de tipul (4.149), deoarece triplul produs direct a trei reprezentări unidimensionale este produsul a trei factori cu care se înmulțesc funcțiile ψ_i^*, ψ_k, M cu ocazia operațiilor de simetrie. Drept exemple pot servi deducerile regulilor de selecție (4.153), (4.154) și (4.172), (4.174).

5

Intensitățile în spectre

§ 5.1. PUTEREA DE EMISIE ȘI DE ABSORBȚIE ȘI POPULAȚIILE NIVELELOR

O caracteristică experimentală fundamentală a spectrelor atomilor și moleculelor, alături de frecvențele liniilor și bandelor spectrale, o constituie intensitățile. De cele mai multe ori se măsoară intensitățile relative ale diverselor bande și linii, distribuția intensităților în fondul continuu, în bande și în interiorul liniilor spectrale (contururile bandelor și liniilor).

În spectrele de emisie, intensitățile sînt direct legate de energia emisă de către particulele excitate din izvoarele de radiație; intensitățile din spectrele de absorbție sînt legate de coeficienții de absorbție ai substanței cercetate, care, la rîndul lor, depind de energia absorbită de particulele substanței respective.

Energia radiantă emisă și absorbită de particule sub formă de fotoni de diverse frecvențe și intensitățile corespunzătoare din spectrele de emisie și de absorbție depind de probabilitățile tranzițiilor și de populația nivelelor inițiale pentru aceste tranziții (vezi cap. I).

Numărul proceselor de emisie și de absorbție care au loc într-un volum dat în unitatea de timp se determină cu ajutorul formulelor prezentate în § 4.1. În conformitate cu (4.1), (4.3) și (4.5) pentru emisia spontană, absorbția și emisia forțată, numărul proceselor corespunzătoare $Z_{ik}^{(sp)}$, $Z_{ki}^{(abs)}$ și $Z_{ik}^{(forț)}$ este respectiv egal cu produsul dintre probabilitățile tranzițiilor A_{ik}, $B_{ki}\rho(\nu)$ și $B_{ik}\rho(\nu)$ și populațiile nivelelor. În cele ce urmează vom calcula numărul proceselor și energia radiantă emisă sau absorbită raportată la unitatea de volum, și de aceea vom raporta și populațiile nivelelor la unitatea de volum. Notînd numărul particulelor din unitatea de volum pentru nivelul superior E_i și pentru nivelul inferior E_k — populațiile acestor nivele — prin n_i și n_k, putem scrie (4.1), (4.3) și (4.5) sub forma

$$Z_{ik}^{(sp)} = A_{ik} n_k, \; Z_{ki}^{(abs)} = B_{ki}\rho(\nu) n_k, \; Z_{ik}^{(forț)} = B_{ik}\rho(\nu) n_i. \tag{5.1}$$

Vom obține puterea de emisie și cea de absorbție, adică energiile emise sau absorbite în unitatea de volum și în unitatea de timp, înmulțind nu-

merele (5.1) prin energia fotonului $h\nu = E_i - E_k$:

$$U_{ik}^{(sp)} = h\nu\, A_{ik} n_i, \quad U_{ki}^{(abs)} = h\nu\, B_{ki}\rho(\nu)\, n_k, \quad U_{ik}^{(fort)} = B_{ik}\rho(\nu)\, n_i \qquad (5.2)$$

Aici $U_{ik}^{(sp)}$ este *puterea de emisie spontană*, $U_{ki}^{(abs)}$ *puterea de absorbție* și $U_{ik}^{(fort)}$ *puterea de emisie forțată*.

În virtutea faptului că emisia de fotoni forțată se produce după direcția de propagare a radiației incidente și cu aceeași frecvență în cazul păstrării polarizației (vezi p. 99), rolul ei se reduce la aceea că, practic, descreșterea numărului de fotoni și puterea de absorbție se constată a fi mai mici decît $Z_{ki}^{(abs)}$ și $U_{ki}^{(abs)}$. Absorbția observată experimental este totdeauna diferența dintre absorbția propriu-zisă și emisia forțată, adică este rezultatul ambelor procese forțate, tranzițiile de pe nivelul inferior E_k pe nivelul superior E_i și tranzițiile de pe nivelul superior E_i pe nivelul inferior E_k. Descreșterea numărului de fotoni $Z_{ki}^{(abs)}$, ca urmare a tranzițiilor forțate, este

$$Z_{ki}^{(abs)\prime} = Z_{ki}^{(abs)} - Z_{ik}^{(fort)} = \rho(\nu)\,(n_k B_{ki} - n_i B_{ik}). \qquad (5.3)$$

Diferența $n_k B_{ki} - n_i B_{ik}$ din (5.3), în conformitate cu (4.7), se poate scrie sub forma

$$n_k B_{ki} - n_i B_{ik} = n_k B_{ki}\left(1 - \frac{n_i}{n_k}\frac{B_{ik}}{B_{ki}}\right) = n_k B_{ki}\left(1 - \frac{n_i}{n_k}\frac{g_k}{g_i}\right) \qquad (5.4)$$

și, ținînd seama de faptul că

$$U_{ki}^{(abs)\prime} = U_{ki}^{(abs)} - U_{ik}^{(fort)} = h\nu\,(n_k B_{ki} - n_i B_{ik})\,\rho(\nu),$$

obținem

$$Z_{ki}^{(abs)\prime} = \rho(\nu)\, n_k B_{ki}\left(1 - \frac{n_i}{n_k}\frac{g_k}{g_i}\right) = Z_{ki}^{(abs)}\left(1 - \frac{n_i}{n_k}\frac{g_k}{g_i}\right);$$

$$U_{ki}^{(abs)\prime} = U_{ki}^{(abs)}\left(1 - \frac{n_i}{n_k}\frac{g_k}{g_i}\right). \qquad (5.5)$$

În felul acesta, din cauza emisiei forțate, se produce în realitate o micșorare relativă a absorbției, egală cu $\frac{n_i}{n_k}\frac{g_k}{g_i}$. Pe viitor ne vor interesa tocmai mărimile ce se obțin pe calea aducerii la condițiile reale de absorbție, mărimi *reduse*, pe care le vom nota cu semnul prim: $Z_{ki}^{(abs)\prime}$ numărul redus de fotoni absorbiți și $U_{ki}^{(abs)\prime}$ puterea de absorbție redusă.

Populațiile n_i și n_k care intră în relațiile (5.1) — (5.5) depind de *distribuția particulelor după nivelele de energie*. Populația n_j a unui nivel dat de energie E_j este proporțională cu numărul total de particule n_0 din unitatea de volum și cu numărul g_j al stărilor cu energia dată, adică cu gradul de dege-

nerescență (ponderea statistică) a nivelului de energie considerat *. De aceea n_j poate fi prezentat sub forma

$$n_j = g_j\, n_0\, \varphi_j, \qquad (5.6)$$

unde

$$\varphi_j = \frac{1}{g_j}\frac{n_j}{n_0} \qquad (5.7)$$

este fracțiunea din numărul total de particule care se găsesc în fiecare dintre stările cu energia E_j și φ_j *funcția de distribuție* a particulelor după stările discrete **. Pentru o particulă izolată, φ_j dă *probabilitatea* de a o găsi în fiecare dintre stările cu energia E_j, iar $g_j\varphi_j$ probabilitatea de a o găsi pe un nivel E_j cu un grad de degenerescență g_j.

Numărul total de particule este

$$n_0 = \sum_j n_j = n_0 \sum_j g_j \varphi_j, \qquad (5.8)$$

de unde

$$\sum_j g_j \varphi_j = 1 \qquad (5.9)$$

Formula (5.9) reprezintă o condiție evidentă conform căreia suma probabilităților de a găsi particule în toate stările cuantice posibile este egală cu unitatea.

Noțiunea de funcție de distribuție, fiind aceea ce determină probabilitățile de a găsi sistemele în diverse stări, este aplicabilă și la sisteme condensate (de exemplu la cristale), cînd nu se mai poate vorbi despre un număr real de sisteme într-o stare dată și cînd își păstrează sensul numai noțiunea numărului de sisteme în starea dată pentru un colectiv statistic virtual.

Populațiile nivelelor și aspectul funcției de distribuție depind în primul rînd de faptul dacă substanța se găsește sau nu în stare de echilibru termodinamic. În cazurile cînd echilibrul termodinamic este perturbat, este important să știm *cum* se produce perturbarea și care factor influențează asupra populației nivelelor. Asemenea factori sînt condițiile de excitare a nivelelor de energie și diversele interacțiuni dintre particule.

Vom analiza mai în amănunt populația nivelelor *în cazul existenței echilibrului termodinamic*, cînd *populația este perfect determinată de temperatura substanței*. Aceasta ne va servi drept bază pentru studiul intensităților în spectrele de emisie și de absorbție atît în prezența echilibrului, cît și în cazurile echilibrului perturbat.

Pentru o substanță aflată în stare de echilibru termodinamic, distribuția particulelor după nivele este perfect determinată și este descrisă de

* De regulă, populația tuturor stărilor degenerate cu energia E_j este aceeași.

** Nu vom lua în considerare cazurile de distribuție a particulelor după stările unui spectru energetic continuu (vezi p. 18). Se poate scrie cu ușurință, așa cum se face, de regulă, în fizica statistică, funcția de distribuție și în acest caz, introducînd drept parametri continuu variabili energia sau alte mărimi variabile.

legea lui Maxwell-Boltzmann. Pentru nivele discrete E_j, această lege se poate scrie sub forma

$$n_j = g_j n_0 A\, e^{-\frac{E_j}{kT}}, \qquad (5.10)$$

unde A este un factor, același pentru toate nivelele și care depinde doar de temperatura absolută T.

Formula (5.10) reprezintă un caz particular al formulei (5.6) cînd

$$\varphi_j = A\, e^{-\frac{E_j}{kT}}. \qquad (5.11)$$

În conformitate cu legea (5.10), populația nivelului n_j este proporțională cu numărul total de particule n_0, ponderea statistică g_j a nivelului și, ceea ce e mai important și caracterizează existența echilibrului, cu factorul exponențial $e^{-E_j/kT}$.

Factorul A se poate găsi dacă însumăm (5.11) după toate nivelele de energie și dacă ținem seamă de condiția (5.9). Avem

$$\sum_j g_j \varphi_j = \sum_j A g_j e^{-\frac{E_j}{kT}} = A \sum_j g_j e^{-\frac{E_j}{kT}} = 1,$$

de unde

$$A = \frac{1}{\sum\limits_j g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}} = \frac{1}{Z}, \qquad (5.12)$$

unde Z este o *sumă statistică* (sumă după stări),

$$Z = \sum_j g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}, \qquad (5.13)$$

care și ea poate fi scrisă sub forma

$$Z = g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} + g_3 e^{-\frac{E_3}{kT}} + \ldots =$$

$$= g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} \left(1 + \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} + \frac{g_3}{g_1} e^{-\frac{E_3 - E_1}{kT}} + \ldots\right) = g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} \sum_j \frac{g_j}{g_1} e^{-\frac{E_j - E_1}{kT}}, \qquad (5.14)$$

punînd în evidență factorul care depinde de caracteristicile nivelului de energie fundamental E_1.

Legea (5.10) determină *populația absolută a nivelului* E_j *în cazul existenței echilibrului termodinamic*. De la populația absolută se poate trece cu ușurință la populația relativă. Pentru două nivele E_j și E_k, raportul populațiilor, în conformitate cu (5.10), este

$$\frac{n_j}{n_k} = \frac{g_j}{g_k} e^{-\frac{E_j - E_k}{kT}}. \qquad (5.15)$$

El nu depinde de numărul total de particule și de valoarea factorului A și se determină cu o precizie pînă la factorul g_j/g_k (adică raportul ponderilor statistice ale nivelelor considerate) prin raportul dintre diferența de energie $E_j - E_k$ a celor două nivele considerate și energia termică kT, unde T este temperatura absolută, iar k constanta lui Boltzmann.

Populația nivelului E_i comparativ cu cea a nivelului fundamental E_1, în conformitate cu (5.15), este

$$\frac{n_j}{n_1} = \frac{g_j}{g_1} e^{-\frac{E_j - E_1}{kT}}, \qquad (5.16)$$

de unde

$$n_j = \frac{g_j}{g_1} n_1 e^{-\frac{E_j - E_1}{kT}}. \qquad (5.17)$$

Formula (5.17) determină populația absolută a nivelului E_j, exprimată prin populația n_1 a nivelului fundamental. În această formulă, n_1 depinde de temperatură. Această dependență se poate găsi cu ușurință dacă se ține seama de faptul că, în conformitate cu (5.10) și (5.12), $n_1 = g_1 n_0 e^{-\frac{E_1}{kT}} \frac{1}{Z}$ și, dacă folosim expresia (5.14) pentru Z,

$$n_1 = \frac{n_0}{1 + \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} + \frac{g_3}{g_1} e^{-\frac{E_3 - E_1}{kT}} + \ldots} = \frac{n_0}{\sum\limits_j \frac{g_j}{g_1} e^{-\frac{E_j - E_1}{kT}}}. \qquad (5.18)$$

Formula (5.17) capătă atunci forma

$$n_j = \frac{g_j}{g_1} \frac{n_0 e^{-\frac{E_j - E_1}{kT}}}{1 + \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} + \frac{g_3}{g_1} e^{-\frac{E_3 - E_1}{kT}} + \ldots} = \frac{g_j}{g_1} \frac{n_0 e^{-\frac{E_j - E_1}{kT}}}{\sum\limits_j \frac{g_j}{g_1} e^{-\frac{E_j - E_1}{kT}}}. \qquad (5.19)$$

În formulele populațiilor nivelelor de energie, atît absolută (vezi (5.17)), cît și relativă (vezi (5.15) și (5.16)), factorul exponențial depinde de temperatură în mod diferit, după cum diferența de energie $\Delta E = E_j - E_k$ este mică sau mare în comparație cu kT. Dacă ΔE este mic în comparație cu kT, adică

$$\alpha = \frac{\Delta E}{kT} \ll 1, \qquad (5.20)$$

exponențiala este apropiată de unitate, și în mod aproximativ

$$e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT}. \qquad (5.21)$$

În acest caz, populația depinde în mică măsură de temperatură; mica ei variație în funcție de temperatură este proporțională cu $\frac{1}{T}$.

Dacă ΔE este mare în comparație cu kT, adică

$$\alpha = \frac{\Delta E}{kT} \gg 1, \tag{5.22}$$

exponențiala depinde foarte pronunțat de temperatură: o dată cu creșterea temperaturii de două ori ea se mărește de

$$\frac{e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}}{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}} = e^{\frac{\Delta E}{2kT}} \tag{5.23}$$

ori, ceea ce, cu respectarea condiției (5.22), poate da un număr foarte mare.

Menționăm că, atunci cînd $\Delta E_{j1} = E_j - E_1$ este mare în comparație cu kT pentru toate nivelele de energie excitate, populațiile lor sînt mici în comparație cu populația nivelului fundamental (în (5.17) $e^{-\frac{E_j - E_1}{kT}} \ll 1$) și în (5.18) și (5.19) numitorul poate fi luat ca egal cu unitatea, adică

$$n_1 \approx n_0 \tag{5.24}$$

și

$$n_j \approx \frac{g_j}{g_1} n_0\, e^{-\frac{E_j - E_1}{kT}}, \tag{5.25}$$

unde n_0 este numărul total de particule de tipul dat.

Avînd în vedere că de multe ori trebuie să evaluăm populațiile absolute și relative ale nivelelor, prezentăm în tabela 5.1 valorile factorilor $e^{-\alpha}$ și $e^{\alpha} = \frac{1}{e^{-\alpha}}$, cum și $1 - e^{-\alpha}$ și $e^{\alpha} - 1$, care se întîlnesc în formulele utilizate. Tabela este întocmită pentru valori $\alpha \geqslant 0{,}1$; pentru valori mai mici putem lua aproximativ (vezi (5.21))

$$e^{-\alpha} \approx 1 - \alpha; \quad e^{\alpha} \approx 1 + \alpha; \quad 1 - e^{-\alpha} \approx e^{\alpha} - 1 \approx \alpha. \tag{5.26}$$

Pentru evaluări grosiere este util să se folosească valorile rotunjite

$$\left.\begin{array}{lll} e^{-3} \approx \frac{1}{20}; & e^{-6} \approx \frac{1}{400}; & e^{-10} \approx \frac{1}{20\,000}; \\ e^{-20} \approx 2 \cdot 10^{-9}; & e^{-30} \approx 10^{-13}; & e^{-40} \approx 4 \cdot 10^{-18}. \end{array}\right\} \tag{5.27}$$

Raportul

$$\alpha = \frac{\Delta E}{kT} = \frac{h\nu}{kT} \tag{5.28}$$

poate lua cele mai diverse valori, în funcție de ordinul de mărime al diferențelor de energie și al valorilor temperaturii.

Tabela 5.1

Valorile factorilor $e^{-\alpha}$, $1 - e^{-\alpha}$, e^{α} și $e^{\alpha} - 1$

α	$e^{-\alpha}$	$1 - e^{-\alpha}$	e^{α}	$e^{\alpha} - 1$	α	$e^{-\alpha}$	$1 - e^{-\alpha}$	e^{α}	α	$e^{-\alpha}$	e^{α}
0,1	0,905	0,095	1,105	0,105	2,2	0,1108	0,8892	9,02	6,5	$1{,}50.10^{-3}$	$6{,}65.10^{2}$
0,2	0,819	0,181	1,221	0,221	2,4	0,0907	0,9093	11,02	7,0	$9{,}12.10^{-4}$	$1{,}10.10^{3}$
0,3	0,741	0,259	1,350	0,350	2,6	0,0743	0,9257	13,46	7,5	$5{,}53.10^{-4}$	$1{,}81.10^{3}$
0,4	0,670	0,330	1,492	0,492	2,8	0,0608	0,9392	16,44	8,0	$3{,}35.10^{-4}$	$2{,}98.10^{3}$
0,5	0,606	0,394	1,649	0,649	3,0	0,0498	0,9502	20,09	8,5	$2{,}03.10^{-4}$	$4{,}91.10^{3}$
0,6	0,549	0,451	1,822	0,822	3,2	0,0408	0,9592	24,53	9,0	$1{,}23.10^{-4}$	$8{,}10.10^{3}$
0,7	0,497	0,503	2,014	1,014	3,4	0,0334	0,9666	29,96	9,5	$7{,}42.10^{-5}$	$1{,}34.10^{4}$
0,8	0,449	0,551	2,226	1,226	3,6	0,0273	0,9727	36,60	10,0	$4{,}53.10^{-5}$	$2{,}20.10^{4}$
0,9	0,407	0,593	2,460	1,460	3,8	0,0224	0,9776	44,70	11,0	$1{,}66.10^{-5}$	$5{,}98.10^{4}$
1,0	0,368	0,632	2,718	1,718	4,0	0,0183	0,9817	54,60	12,0	$6{,}15.10^{-6}$	$1{,}63.10^{5}$
1,1	0,333	0,667	3,004	2,004	4,2	0,0150	0,9850	66,69	13,0	$2{,}26.10^{-6}$	$4{,}52.10^{5}$
1,2	0,301	0,699	3,320	2,320	4,4	0,0123	0,9877	81,45	14,0	$8{,}30.10^{-7}$	$1{,}10.10^{5}$
1,3	0,272	0,728	3,669	2,669	4,6	0,0100	0,9900	99,48	15,0	$3{,}06.10^{-7}$	$3{,}27.10^{6}$
1,4	0,247	0,753	4,055	3,055	4,8	0,00823	0,99177	121,5	16,0	$1{,}16.10^{-7}$	$9{,}20.10^{6}$
1,5	0,223	0,777	4,482	3,482	5,0	0,00674	0,99326	148,4	18,0	$1{,}52.10^{-8}$	$6{,}55.10^{7}$
1,6	0,202	0,798	4,953	3,953	5,2	0,00552	0,99448	181,3	20,0	$2{,}06.10^{-9}$	$4{,}84.10^{8}$
1,7	0,183	0,817	5,474	4,474	5,4	0,00452	0,99548	221,4	25,0	$1{,}38.10^{-11}$	$7{,}24.10^{10}$
1,8	0,165	0,835	6,050	5,050	5,6	0,00370	0,99630	270,4	30,0	$9{,}25.10^{-14}$	$1{,}08.10^{13}$
1,9	0,150	0,850	6,686	5,686	5,8	0,00303	0,99697	303,3	35,0	$6{,}30.10^{-16}$	$1{,}59.10^{15}$
2,0	0,135	0,865	7,389	6,389	6,0	0,00248	0,99752	403,4	40,0	$4{,}28.10^{-18}$	$2{,}34.10^{17}$

Energia termică kT, exprimată în electronvolți, este egală (vezi tabela 1.1, p. 20) cu

$$kT = 1{,}38\cdot 10^{-16}\,T\ \text{erg} = \frac{1{,}38\cdot 10^{-16}}{1{,}60\cdot 10^{-12}}\,T\ \text{eV} = 0{,}86\cdot 10^{-4}\,T\ \text{eV}. \tag{5.29}$$

Mărimea kT este egală cu 1 eV pentru $T = 11\,600°\text{K}$. Pentru evaluări grosiere se poate lua $kT \approx 10^{-4}$ eV, adică $kT \approx 1$ eV pentru $T = 10\,000°\text{K}$.

Pentru temperatura camerei, $15°\,C = 288°\text{K}$, avem

$$kT = 0{,}86\cdot 288\cdot 10^{-4} = 2{,}48\cdot 10^{-2}\ \text{eV}, \tag{5.30}$$

de aceea în mod aproximativ se poate considera că pentru $T = 288°\text{K} \approx \approx 300°\text{K}$ (sau, tot aproximativ, pentru 0°C)

$$kT \approx 0{,}025\ \text{eV} \approx 200\ \text{cm}^{-1}. \tag{5.31}$$

Pentru o diferență de energie de 0,5 eV $\approx 4\,000\ \text{cm}^{-1}$ (lungimea de undă $\lambda = 2{,}5\,\mu$) obținem pentru temperaturile obișnuite $\alpha \approx 20$, adică numărul particulelor pe nivelul excitat, situat deasupra celui fundamental cu 0,5 eV, reprezintă, conform (5.27), doar $2\cdot 10^{-9}$ din numărul particulelor aflate pe nivelul fundamental. După cum se știe, pentru un gaz în condiții normale, numărul particulelor din 1 cm³ este $2{,}7\cdot 10^{19}$*, și de aceea numărul particulelor excitate din 1 cm³ este egal aproximativ cu $5\cdot 10^{10}$. Pentru o diferență de energie de 1 eV $\approx 8\,000\ \text{cm}^{-1}$ (lungimea de undă $\lambda = 1{,}25\,\mu$) $\alpha = 40$, obținem un număr de particule excitate de $2{,}7\cdot 10^{19}\cdot 4\cdot 10^{-18} \approx 10^{2}$, adică într-un cm³ există doar 100 particule excitate, un număr cu totul neglijabil.

La o temperatură de 6 000°K, situația este cu totul alta. Mărimea kT este

$$kT \approx 0{,}5\ \text{eV} \approx 4\,000\ \text{cm}^{-1}. \tag{5.32}$$

Chiar pentru o diferență de energie considerabilă de 5 eV $\approx 40\,000\ \text{cm}^{-1}$ (ceea ce corespunde domeniului ultraviolet al spectrului, $\lambda = 2\,500$ Å), $\alpha \approx 10$, $e^{-\alpha} = \dfrac{1}{20\,000}$, și numărul de particule excitate este considerabil; la presiunea atmosferică, acest număr este de ordinul a $\dfrac{1}{20}\cdot 2{,}7\cdot 10^{19}\,\dfrac{1}{20\,000} \approx$ $\approx 10^{14}$**.

Spre deosebire de domeniul optic, în cazul frecvențelor radio, la temperaturi obișnuite și chiar la temperaturi destul de joase, raportul α este destul de mic și doar la temperaturi foarte joase devine de ordinul unității

* Numărul lui Loschmidt L, egal cu raportul dintre numărul lui Avogadro $N = 6{,}02\cdot 10^{23}$ și volumul $V = 22{,}4\ \text{l} = 2{,}24\cdot 10^{4}\ \text{cm}^3$ al unui mol de gaz.

** Ținînd seama de faptul că la o presiune constantă unei creșteri de douăzeci de ori a temperaturii îi corespunde o micșorare de douăzeci de ori a densității și a numărului de particule.

sau mai mare. De exemplu, pentru o radiație cu lungimea de undă $\lambda = 1$ cm, ceea ce corespunde la $\Delta E = 1\ \text{cm}^{-1}$, în cazul unor temperaturi obișnuite, în conformitate cu (5.31), α este de ordinul a 1/200 și atinge valoarea 1 doar pentru $T = 1{,}5°\text{K}$.

§ 5.2. LEGILE FUNDAMENTALE ALE RADIAȚIEI DE ECHILIBRU

Am analizat populațiile nivelelor de energie pentru o substanță aflată în echilibru termodinamic. În cazul unui echilibru termodinamic *perfect* participă nu numai particulele de substanță, ci și radiația. Particulele emit și absorb cuante de radiație, fotoni, și, dacă are loc echilibrul termodinamic perfect corespunzător unei anumite temperaturi, radiația are anumite proprietăți bine determinate. Vom analiza legile fundamentale ale unei asemenea radiații aflate în echilibru cu substanța, ale *radiației de echilibru*, sau, cu alte cuvinte, ale radiației corpului negru (radiația neagră). Deși radiația de echilibru prezintă un spectru continuu, ce depinde doar de temperatură și nu de natura substanței, iar spectrele care depind de natura substanței, printre care și spectrele discrete, se obțin doar în lipsa echilibrului termodinamic perfect, legile radiației de echilibru joacă în spectroscopie un rol esențial. Multe probleme de spectroscopie referitoare la intensitățile din spectre nu pot fi înțelese fără o cunoaștere clară a condițiilor de echilibru ale radiației. În același timp, expunerea tuturor problemelor legate de procesele de neechilibru ale emisiei și absorbției este natural să înceapă cu analiza proceselor de echilibru, privite ca un caz-limită.

Echilibrul dintre substanță și radiație se realizează totdeauna într-un anumit volum. Acesta poate fi o cavitate închisă, ai cărei pereți, încălziți pînă la o anumită temperatură, emit și absorb fotoni, așa cum se consideră în mod obișnuit în teoria radiației termice [3]. Se poate întîmpla să avem un volum umplut cu substanță în interiorul căruia particulele emit și absorb fotoni; tocmai acest caz este deosebit de important pentru spectroscopie, deoarece în interiorul diverselor izvoare de radiație se desfășoară procese de emisie și de absorbție a fotonilor și, într-o măsură mai mare sau mai mică, se poate stabili un echilibru între particulele de substanță și radiație. Fotonul emis de o anumită particulă este absorbit de o altă particulă; dacă parcursul liber al fotonilor este mic în comparație cu dimensiunile volumului, radiația rămîne în cea mai mare parte în interiorul volumului, ea putînd fi considerată ca o radiație de echilibru.

Radiația distribuită după un volum poate fi caracterizată cu ajutorul *densității totale* ρ, energia radiantă totală din unitatea de volum, și prin *densitatea spectrală* ρ_ν care determină compoziția ei spectrală, energia radiației din unitatea de volum raportată la intervalul unitate de frecvență. Densitatea de radiație cu frecvențele cuprinse între ν și $\nu + d\nu$ este $\rho_\nu\, d\nu$, iar densitatea totală de radiație

$$\rho = \int_0^\infty \rho_\nu\, d\nu. \tag{5.33}$$

În afară de ρ_ν se utilizează frecvent ρ_λ, densitatea spectrală de radiație, raportată la intervalul unitate de lungimi de undă; pentru un interval dat, $\rho_\lambda d\lambda = -\rho_\nu d\nu$, de unde

$$\rho_\lambda = -\rho_\nu \frac{d\nu}{d\lambda} = -\rho_\nu \frac{d}{d\lambda}\left(\frac{c}{\lambda}\right) = \rho_\nu \frac{c}{\lambda^2}. \qquad (5.34)$$

Formula (5.33) se înlocuiește în acest caz prin formula $\rho = \int_0^\infty \rho_\lambda d\lambda$. Utilizarea lui ρ_λ, ca și a altor mărimi raportate la intervalul unitate de lungimi de undă, este legată de o anumită tradiție, deși la analiza nivelelor de energie și a tranzițiilor dintre ele nu este de loc rațională; importante pentru noi sînt scara frecvențelor și scările proporționale acesteia: scara numerelor de undă și cea a energiilor fotonilor (vezi p. 19 *).

Radiația de echilibru la o temperatură dată se distribuie uniform în volum ** și se caracterizează cu ajutorul densității totale ρ perfect determinate, dată de legea lui Stefan-Boltzmann și cu ajutorul unei densități spectrale bine determinate ρ_ν, dată de legea lui Planck (formula lui Planck).

Conform legii lui Stefan-Boltzmann,

$$\rho = aT^4, \qquad (5.35)$$

adică *densitatea totală a radiației de echilibru este proporțională cu puterea a patra a temperaturii absolute.*

Constanta a este

$$a = 7{,}564 \cdot 10^{-15} \text{ erg/cm}^3 \cdot \text{grad}^4, \qquad (5.36)$$

și, din cauza valorii ei mici, energia care revine radiației, chiar la temperaturi înalte, este mică în comparație cu energia substanței. Pentru un gaz, energia cinetică de mișcare a particulelor dintr-un centimetru cub este

$$E_{cin} = n_0 \frac{3}{2} kT, \qquad (5.37)$$

unde n_0 este numărul de particule din unitatea de volum. Spre deosebire de (5.35), ea crește proporțional cu temperatura absolută, adică mult mai lent. Dacă luăm $n_0 \approx 2{,}7 \cdot 10^{19}$ (numărul de particule dintr-un centimetru cub în condiții normale, vezi p. 148), atunci $E_{cin} = 5{,}6 \cdot 10^3\, T$ erg/cm³ și compararea lui (5.35) cu (5.37) la diverse temperaturi ne dă

T	1	10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7
E_{cin}	$5{,}6\cdot10^3$	$5{,}6\cdot10^4$	$5{,}6\cdot10^5$	$5{,}6\cdot10^6$	$5{,}6\cdot10^7$	$5{,}6\cdot10^8$	$5{,}6\cdot10^9$	$5{,}6\cdot10^{10}$
ρ	$7{,}5\cdot10^{-15}$	$7{,}5\cdot10^{-11}$	$7{,}5\cdot10^{-7}$	$7{,}5\cdot10^{-3}$	$7{,}5\cdot10$	$7{,}5\cdot10^5$	$7{,}5\cdot10^9$	$7{,}5\cdot10^{13}$

(5.38)

În felul acesta, numai la temperaturi de ordinul milioanelor de grade energia de radiație devine comparabilă cu energia substanței.

* Este foarte comod să raportăm densitatea spectrală de radiație din domeniul optic la intervalul-unitate al numerelor de undă (la 1 cm⁻¹), iar în domeniul roentgen la intervalul-unitate de energie a fotonilor (1 eV).

** Dacă nu se ține seama de fluctuațiile radiației, de care nu ne vom ocupa.

Alături de densitatea de energie, o altă caracteristică a radiației este fluxul de energie radiantă; experimental se determină fluxurile care sosesc dinspre izvoarele de radiație; de la fluxuri se poate trece cu ușurință și la densități de radiație.

Pentru o densitate de radiație ρ uniform distribuită după toate direcțiile, unei unități de unghi spațial 4π îi revine o densitate $\rho/4\pi$, iar pentru un unghi spațial $d\Omega$ o densitate $\frac{\rho}{4\pi} d\Omega$. Pentru o viteză de propagare c printr-o suprafață unitate a cărei normală formează un unghi ϑ cu direcția de propagare (fig. 5.1), trece un flux $\frac{c\rho}{4\pi} d\Omega \cos\vartheta$. Fluxul total prin această suprafață, după toate direcțiile, în limitele unghiului spațial 2π se obține printr-o integrare în raport cu ϑ de la 0 pînă la $\pi/2$ și după azimutul φ de la 0 pînă la 2π:

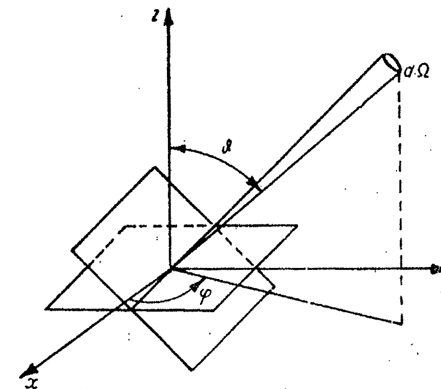


Fig. 5.1.— Fluxul radiației printr-o suprafață unitară.

$$\varepsilon = \frac{c\rho}{4\pi}\int_\Omega \cos\vartheta\, d\Omega = \frac{c\rho}{4\pi}\int_0^{\pi/2} \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{c\rho}{4\pi}\pi = \frac{c}{4}\rho, \qquad (5.39)$$

adică diferă de ρ prin factorul $c/4$.

Dacă radiația aflată într-o anumită cavitate închisă se găsește în echilibru cu pereții acestei cavități încălziți pînă la o anumită temperatură, fluxul prin orice suprafață-unitate, cum și de pe orice suprafață-unitate a cavității, adică *de pe o suprafață de corp negru*, trebuie să fie determinat de formula (5.39), care dă în felul acesta fluxul radiant de pe unitatea de suprafață a corpului negru, *puterea de emisie totală* ε. În conformitate cu (5.39) și (5.35),

$$\varepsilon = \frac{c}{4}\rho = \frac{ca}{4} T^4 = \sigma T^4. \qquad (5.40)$$

Am obținut legea lui Stefan-Boltzmann pentru puterea de emisie totală, care se deosebește de legea Stefan-Boltzmann (5.35) privitoare la densitatea totală de radiație prin valoarea constantei. Constanta

$$\sigma = \frac{c}{4} a = (5{,}6687 \pm 0{,}0010) \cdot 10^{-5}\ \mathrm{erg/cm^2 \cdot s \cdot grad^4} \tag{5.41}$$

și fluxurile de energie radiantă devin considerabile chiar la temperaturi pentru care ρ este încă mic în comparație cu E_{cin} (vezi (5.38)). De exemplu, pentru 10 000°,

$$\varepsilon = 5{,}67 \cdot 10^{11}\ \mathrm{erg/cm^2 \cdot s} = 1{,}36 \cdot 10^4\ \mathrm{cal/cm^2 \cdot s}.$$

La aplicarea legilor radiației de echilibru trebuie ținut seama totdeauna la ce fel de mărimi se referă ele: la densități de radiație sau la fluxuri.

În conformitate cu formula lui Planck, densitatea spectrală a radiației de echilibru este

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{5.42}$$

În această formulă sînt conținute toate legile fundamentale ale radiației de echilibru. La limită, în cazul frecvențelor joase, $h\nu \ll kT$, la numitor $e^{h\nu/kT} - 1 \approx \frac{h\nu}{kT}$, și se obține *formula lui Rayleigh-Jeans*

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT, \tag{5.43}$$

adică pentru frecvențe joase ρ_ν crește, începînd de la zero, proporțional cu ν^2; este important faptul că, la o frecvență dată, ρ_ν este proporțional cu T și crește relativ lent o dată cu creșterea lui T. La limită, în cazul frecvențelor înalte, $h\nu \gg kT$, la numitor $e^{h\nu/kT} \gg 1$, și, neglijînd unitatea, se obține *formula lui Wien*

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{5.44}$$

adică pentru frecvențe înalte ρ_ν scade pînă la zero, urmînd o lege exponențială; în acest domeniu al frecvențelor, dependența de T este foarte pronunțată; la o frecvență dată, ρ_ν crește foarte rapid cu creșterea temperaturii.

Cea mai importantă este distribuția relativă a energiei radiante după frecvențe, care se scoate cel mai bine în evidență dacă se introduce o variabilă adimensională $\alpha = \frac{h\nu}{kT}$ (vezi (5.28)). Obținem

$$\rho_\nu\, d\nu = \rho_\alpha\, d\alpha = \frac{c_1 T^4}{c_2^4} \cdot \frac{\alpha^3 d\alpha}{e^\alpha - 1} = \frac{c_1 T^4}{c_2^4} \cdot f(\alpha)\, d\alpha, \tag{5.45}$$

unde

$$c_1 = 8\pi hc = (4{,}9918 \pm 0{,}0002)\, 10^{-12}\ \mathrm{erg \cdot cm}$$

și

$$c_2 = \frac{hc}{k} = 1{,}43880 \pm 0{,}0007\ \mathrm{cm \cdot grad} \tag{5.46}$$

sînt *constante de radiație*, iar $f(\alpha) = \frac{\alpha^3}{e^\alpha - 1}$ este o funcție universală, al cărui maxim se situează în dreptul valorii $\alpha = \alpha_M = 2{,}8214$ (adică pentru $h\nu_M = 2{,}8\ kT$). Maximului îi corespunde o lungime de undă invers proporțională cu T:

$$\lambda_M = \frac{c}{\nu_M} = \frac{c}{\alpha_M} \frac{h}{kT} = \frac{c_2}{\alpha_M} \frac{1}{T} = \frac{b}{T} = \frac{0{,}5081}{T}\ \mathrm{cm \cdot grad}, \tag{5.47}$$

ceea ce ne dă *legea de deplasare a lui Wien.* Valorile relative $\frac{\rho_\alpha}{\rho_{\alpha_M}} = \frac{f(\alpha)}{f(\alpha_M)}$ ale funcției ρ_α sînt date în tabela 5.2. Densitatea totală de radiație, în conformitate cu (5.45) și (5.33), este

$$\int_0^\infty \rho_\nu\, d\nu = \int_0^\infty \rho_\alpha\, d\alpha = \frac{c_1}{c_2^4} \int_0^\infty \frac{\alpha^3 d\alpha}{e^\alpha - 1} T^4 = \frac{c_1}{c_2^4} \frac{\pi^4}{15} T^4 = a\, T^4, \tag{5.48}$$

unde s-a ținut seama de faptul că $I_\infty = \int_0^\infty \frac{\alpha^3 d\alpha}{e^\alpha - 1} = \frac{\pi^4}{15}$. Obținem astfel legea lui Stefan-Boltzmann cu constanta $a = \frac{c_1}{c_2^4} \frac{\pi^4}{15}$. Fracțiunea de energie radiantă care revine domeniului spectral cuprins între 0 și α_1 este $\gamma(\alpha_1) = I_{\alpha_1}/I_\infty$, unde

$$I_{\alpha_1} = \int_0^{\alpha_1} \frac{\alpha^3\, d\alpha}{e^\alpha - 1} = \int_0^{\alpha_1} f(\alpha)\, d\alpha,$$

adică

$$\gamma(\alpha_1) = \frac{1}{I_\infty} \int_0^{\alpha_1} \frac{\alpha^3 d\alpha}{e^\alpha - 1} = \frac{15}{\pi^4} \int_0^{\alpha_1} \frac{\alpha^3 d\alpha}{e^\alpha - 1}. \tag{5.49}$$

Valorile $\gamma(\alpha)$ sînt date în tabela 5.2 și permit să se obțină fracțiunea energiei radiante corespunzătoare intervalului cuprins între $\alpha_1 = \frac{h\nu_1}{kT}$ și $\alpha_2 = \frac{h\nu_2}{kT}$ ca diferența $\gamma(\alpha_2) - \gamma(\alpha_1)$ [5]. Mărimea $\{\gamma(\alpha_2) - \gamma(\alpha_1)\}\, aT^4$ dă energia absolută de radiație în acest interval.

La alegerea densității spectrale există o situație oarecum arbitrară de care depinde aspectul concret al funcției și poziția maximului ei. În conformitate cu (5.34) și (5.42), funcția ρ_λ este de forma

$$\rho_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} = \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}, \tag{5.50}$$

Tabela 5.2

Distribuția energiei radiației de echilibru după frecvențe

α	$\rho'_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\rho_{\alpha_M}}$	$\gamma(\alpha) = \frac{I_\alpha}{I_\infty}$ în %	$\rho'_{\ln\alpha} = \frac{\rho_{\ln\alpha}}{\rho_{\ln\alpha_M}}$	$\ln\alpha$	α	$\rho'_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\rho_{\alpha_M}}$	$\gamma(\alpha) = \frac{I_\alpha}{I_\infty}$ în %	$\rho'_{\ln\alpha} = \frac{\rho_{\ln\alpha}}{\rho_{\ln\alpha_M}}$	$\ln\alpha$
0,2	0,0254	0,047	0,00151	−1,620	5,8	0,416	84,2	0,719	1,76
0,4	0,0914	0,470	0,0109	−0,916	6,0	0,377	86,0	0,674	1,79
0,6	0,185	0,890	0,0330	−0,511	6,2	0,340	87,6	0,628	1,82
0,8	0,293	1,95	0,0699	−0,223	6,4	0,306	89,0	0,584	1,86
1,0	0,409	3,48	0,122	0,000	6,6	0,275	90,0	0,541	1,89
1,2	0,528	5,63	0,187	0,182	6,8	0,246	91,5	0,499	1,92
1,4	0,631	8,03	0,263	0,337	7,0	0,220	92,5	0,458	1,95
1,6	0,728	11,07	0,347	0,470	7,2	0,196	93,3	0,420	1,97
1,8	0,811	14,42	0,435	0,588	7,4	0,174	94,2	0,384	2,00
2,0	0,880	18,18	0,524	0,693	7,6	0,154	94,9	0,349	2,03
2,2	0,932	22,08	0,611	0,789	7,8	0,137	95,5	0,317	2,05
2,4	0,969	27,87	0,681	0,876	8,0	0,121	96,1	0,288	2,08
2,6	0,991	30,79	0,764	0,956	8,2	0,106	96,6	0,259	2,10
2,8	0,998	35,05	0,833	1,03	8,4	0,093	97,0	0,234	2,13
3,0	0,993	39,30	0,888	1,10	8,6	0,082	97,4	0,211	2,15
3,2	0,978	43,70	0,933	1,16	8,8	0,072	97,8	0,189	2,17
3,4	0,953	47,9	0,965	1,22	9,0	0,063	98,02	0,169	2,20
3,6	0,921	52,9	0,987	1,28	9,2	0,055	98,29	0,154	2,22
3,8	0,882	54,7	0,998	1,34	9,4	0,048	98,52	0,135	2,24
4,0	0,839	59,8	0,999	1,39	9,6	0,042	98,72	0,120	2,26
4,2	0,792	63,4	0,991	1,44	9,8	0,037	98,88	0,107	2,28
4,4	0,743	66,7	0,975	1,48	10,0	0,032	99,00	0,0950	2,30
4,6	0,694	69,8	0,951	1,53	12,0	0,00745	99,9978	0,0265	2,49
4,8	0,645	72,7	0,921	1,57	14,0	0,00160	99,99954	0,00748	2,64
5,0	0,596	75,4	0,887	1,61	16,0	0,000324	100,00000	0,00154	2,77
5,2	0,548	77,9	0,849	1,65	18,0	0,0000624	100,00000	0,000335	2,84
5,4	0,502	80,2	0,807	1,69	20,0	0,0000116	100,0000	0,0000690	3,00
5,6	0,458	82,5	0,764	1,72					

conține pe $1/\lambda^5$ și maximul ei se situează la $\alpha'_M = 4{,}9651$ (adică pentru $h\nu'_M \approx 5kT$), ceea ce dă coeficientul obișnuit $b_\lambda = c_2/\alpha'_M = 0{,}2898$ cm · grad din legea de deplasare a lui Wien (5.47). Scriind relația $\rho_\lambda\, d\lambda = -\rho_\nu\, d\nu$ (vezi p. 150) sub forma $\rho_\lambda \lambda d(\ln\lambda) = -\rho_\nu \nu d(\ln\nu)$, unde $d(\ln\lambda) = -d(\ln\nu)$, se poate deduce [120] funcția

$$\rho_{\ln\lambda} = \rho_\nu \nu = \rho_\lambda \lambda = \frac{8\pi h\nu^4}{c^3}\,\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} = \frac{8\pi hc}{\lambda^4}\,\frac{1}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}}-1} = \frac{c_2 T^4}{c_1}\,\frac{\alpha^4}{e^\alpha - 1}, \tag{5.51}$$

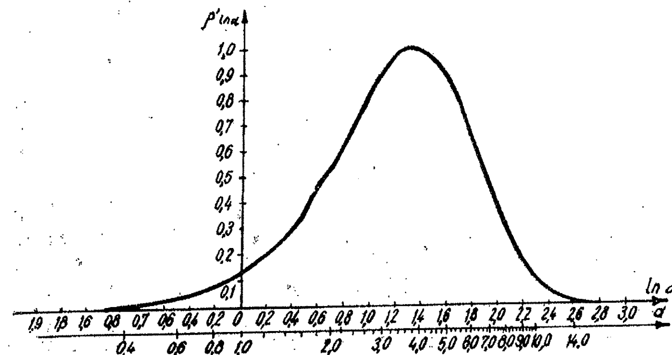


Fig. 5.2. — Curba universală de distribuție a intensității în spectrul radiației de echilibru.

raportată la intervalul unitate în scară logaritmică, aceeași pentru λ, ν și $\alpha = \frac{h\nu}{kT} = \frac{hc}{kT\lambda}$ ($\ln\lambda$ se deosebește de $-\ln\nu$ și $-\ln\alpha$ doar prin niște constante); maximul funcției (5.51) se situează la $\alpha''_M = 3{,}9207$ (adică pentru $h\nu''_M \approx 3{,}9\, kT$), ceea ce dă pentru coeficientul $b_{\ln\alpha}$ valoarea $b_{\ln\alpha} = 0{,}3670$ cm·grad din (5.47). În (5.51), în locul funcției universale $f(\alpha)$ intră funcția universală $\varphi(\alpha) = \frac{\alpha^4}{e^\alpha - 1} = \alpha f(\alpha)$; în tabela 5.2 sînt date valorile relative $\frac{\rho_{\ln\alpha}}{\rho_{\ln\alpha_M}} = \frac{\varphi(\alpha)}{\varphi(\alpha_M)}$ ale funcției $\rho_{\ln\alpha}$, iar în graficul din figura 5.2 este arătată alura curbei. Scara logaritmică adoptată pentru axa absciselor face ca acest grafic să fie extrem de comod; suprafața cuprinsă între două ordonate este proporțională cu energia radiată în intervalul respectiv *.

Menționăm că trecerea la formulele des întrebuințate pentru puterile de emisie spectrale ale corpului negru ε_ν, ε_λ etc. se face pur și simplu prin înmulțirea formulelor corespunzătoare pentru densitățile spectrale ale radiației de echilibru prin $c/4$ (vezi (5.39)). Funcțiile universale rămîn aceleași.

Avînd în vedere importanța deosebită a formulei lui Planck (5.42) și pentru a scoate în evidență sensul ei fizic, vom da deducerea acestei for-

* Avem

$$\int_0^{\alpha_1} \frac{\varphi(\alpha)}{\varphi(\alpha_M)}\, d(\ln\alpha) = \frac{1}{\varphi(\alpha_M)}\int_0^{\alpha_1}\frac{\varphi(\alpha)}{\alpha}\, d\alpha = \frac{1}{\varphi(\alpha_M)}\int_0^{\alpha_1} f(\alpha)\, d\alpha = \frac{1}{\varphi(\alpha_M)}\,\frac{\pi^4}{15}\,\gamma(\alpha_1) = 1{,}37\gamma(\alpha_1)$$

(vezi (5.49)).

mule de către Einstein [182], pornindu-se de la concepțiile cuantice despre probabilitățile de tranziție.

În cazul echilibrului dintre substanță și radiație, procesele de emisie ale fotonilor de către particule trebuie să fie compensate în întregime de procesele de absorbție ale fotonilor de către particule. În același timp, echilibrul total trebuie să fie *detaliat*, adică fiecare tip de procese directe trebuie să fie compensat de un tip corespunzător de procese inverse. Să analizăm tranzițiile dintre nivelele E_i și E_k ($E_i > E_k$). Emiterea fotonilor cu frecvența $\nu = \frac{1}{h}(E_i - E_k)$ trebuie să fie compensată de absorbția fotonilor de aceeași frecvență. Egalînd numărul $Z_{ik}^{(sp)}$ de fotoni emiși spontan cu numărul redus $Z_{ki}^{(abs)'}$ de fotoni absorbiți (vezi (5.1) și (5.3)), obținem

$$n_i A_{ik} = (n_k B_{ki} - n_i B_{ik}) \cdot \rho(\nu). \tag{5.52}$$

În felul acesta, în unitatea de volum în unitatea de timp, numărul proceselor spontane de emisie este egal cu numărul proceselor de absorbție, mai puțin numărul proceselor de emisie forțată. Menționăm că dacă se trece prin înmulțire cu $h\nu$ la puteri de emisie și absorbție, atunci (5.52) dă, cu luarea în considerare a lui (5.2), condiția $U_{ik}^{(sp)} = U_{ki}^{(abs)} - U_{ik}^{(forț)} = U_{ki}^{(abs)'}$, adică la echilibru puterea de emisie spontană trebuie să fie egală cu puterea de absorbție redusă.

Vom raporta densitatea de radiație de frecvență ν la intervalul-unitate de frecvențe, adică vom lua $\rho(\nu) = \rho_\nu$. Probabilitățile A_{ik}, B_{ki} și B_{ik} pot fi de asemenea calculate pentru intervalul-unitate de frecvențe, ceea ce reprezintă cazul cel mai general, deoarece în realitate nivelele de energie și liniile spectrale au o anumită lărgime (amănunte în legătură cu raportarea probabilităților la intervalul-unitate de frecvențe vezi în § 5.5). În același timp, deducerea devine aplicabilă și la cazul stărilor aparținînd spectrului energetic continuu.

În conformitate cu (5.52), avem

$$\rho_\nu = \rho(\nu) = \frac{n_i A_{ik}}{n_k B_{ki} - n_i B_{ik}} = \frac{A_{ik}}{B_{ki}} \frac{1}{\left(\frac{n_k}{n_i} - \frac{B_{ik}}{B_{ki}}\right)}. \tag{5.53}$$

În cazul echilibrului termodinamic, raportul n_k/n_i se determină cu ajutorul formulei (5.15), adică are valoarea $\frac{g_k}{g_i} e^{\frac{E_i - E_k}{kT}} = \frac{g_k}{g_i} e^{\frac{h\nu}{kT}}$, prin urmare

$$\rho_\nu = \frac{A_{ik}}{B_{ki}} \frac{1}{\left(\frac{g_k}{g_i} e^{\frac{h\nu}{kT}} - \frac{B_{ik}}{B_{ki}}\right)} = \frac{A_{ik}}{\frac{g_k}{g_i} B_{ki}} \frac{1}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - \frac{g_i B_{ik}}{g_k B_{ki}}\right)}. \tag{5.54}$$

Conform (4.18), raportul dintre A_{ik} și $\frac{g_k}{g_i} B_{ki}$ este $\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$ *, iar raportul dintre $g_i B_{ik}$ și $g_k B_{ki}$, conform (4.17), este egal cu 1 și obținem astfel formula lui Planck (5.42).

Din demonstrația făcută rezultă imediat (vezi (5.53) și (5.54) combinat cu (5.42)) că unitatea de la numitorul formulei lui Planck corespunde emisiei forțate. În cazul în care emisia forțată poate fi neglijată față de absorbție ($n_k B_{ki} \gg n_i B_{ik}$ și $e^{h\nu/kT} \gg 1$), obținem legea lui Wien (5.44). Factorul exponențial din această lege este determinat de raportul mic $\frac{n_i}{n_k}$ al populațiilor nivelelor E_i și E_k. Dimpotrivă, dacă $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ este apropiat de unitate, ceea ce are loc pentru $h\nu \ll kT$, adică în cazul valabilității legii lui Rayleigh-Jeans (5.43), emisia forțată compensează aproape în întregime absorbția și deosebirea mică dintre ele, proporțională cu $h\nu/kT$, condiționează apariția factorului T în expresia acestei legi.

În deducerea pe care am dat-o s-au folosit valorile rapoartelor A_{ik}/B_{ki} și B_{ik}/B_{ki} care intervin în expresia (5.54) și care se obțin riguros, pe baza electrodinamicii cuantice. Aceste rapoarte se pot obține, așa cum a făcut-o Einstein, care le-a dedus primul, dacă se cercetează formula (5.54) la temperaturi înalte, cu luarea în considerare a legii lui Rayleigh-Jeans, care poate fi dedusă pe cale pur clasică. În cazul în care T tinde spre infinit, ρ_ν trebuie de asemenea să tindă către infinit, lucru posibil numai dacă

$$\frac{g_i}{g_k} \frac{B_{ik}}{B_{ki}} = 1 \tag{5.55}$$

(deoarece $e^{\frac{h\nu}{kT}} \to 1$, iar numitorul trebuie să tindă către zero). Obținem astfel relația (4.7). Formula (5.54) capătă forma

$$\rho_\nu = \frac{A_{ik}}{\frac{g_k}{g_i} B_{ki}} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{5.56}$$

ceea ce pentru $h\nu \ll kT$ dă

$$\rho_\nu \approx \frac{A_{ik}}{\frac{g_k}{g_i} B_{ki}} \frac{kT}{h\nu} \tag{5.57}$$

și, din comparația cu legea lui Rayleigh-Jeans (5.43), se obține relația (4.8).

Din deducerea formulei lui Planck rezultă că la echilibru densitatea de radiație cu frecvența ν este (vezi (5.53))

$$\rho_\nu = \frac{n_i A_{ik}}{n_k B_{ki} - n_i B_{ik}} = \frac{h\nu \, n_i A_{ik}}{h\nu (n_k B_{ki} - n_i B_{ik})}. \tag{5.58}$$

* Introducerea în (5.54) a valorii (4.8) a raportului A_{ik}/B_{ki} este în concordanță cu faptul că densitatea de radiație se raportează la intervalul unitate de frecvențe. Cu această ocazie se obține factorul corect $\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$ din formula lui Planck pentru densitatea de radiație ρ_ν.

Expresia ce se găsește la numărător nu este altceva decît puterea de emisie spontană $U_{ik}^{(sp)}$, iar expresia aflată la numitor raportul dintre puterea de absorbție redusă $U_{ki}^{(abs)\prime} = U_{ki}^{(abs)} - U_{ik}^{(forț)}$ și densitatea de radiație, adică este egală cu energia efectiv absorbită în unitatea de volum în unitatea de timp pentru o densitate de radiație egală cu unitatea.

Puterea de emisie și puterea de absorbție, ca și probabilitățile A_{ik}, B_{ki} și B_{ik}, se pot calcula raportîndu-le la intervalul-unitate de frecvențe și însemnîndu-le cu $U_\nu^{(sp)}$ și $U_\nu^{(abs)}$. Atunci (5.58) se scrie sub forma

$$\rho_\nu = \frac{U_\nu^{(sp)}}{\dfrac{U_\nu^{(abs)\prime}}{\rho_\nu}} = \frac{h\nu n_i A_{ik}(\nu)}{h\nu\,(n_k B_{ki}(\nu) - n_i B_{ik}(\nu))}. \qquad (5.59)$$

Dacă se introduce noțiunea de *putere de absorbție de volum* ca fiind raportul dintre puterea de absorbție $U_\nu^{(abs)}$ și densitatea de radiație ρ_ν,

$$a_\nu = \frac{U_\nu^{(abs)}}{\rho_\nu} = \frac{h\nu n_k B_{ki}(\nu)\,\rho_\nu}{\rho_\nu} = h\nu n_k B_{ki}(\nu), \qquad (5.60)$$

atunci

$$a'_\nu = \frac{U_\nu^{(abs)\prime}}{\rho_\nu} = \frac{h\nu\,(n_k B_{ki}(\nu) - n_i B_{ik}(\nu))\,\rho_\nu}{\rho_\nu} = h\nu\,(n_k B_{ki}(\nu) - n_i B_{ik}(\nu)) \qquad (5.61)$$

se poate numi *putere de absorbție de volum redusă*. În acest caz, formula (5.61) capătă forma

$$\frac{U_\nu^{(sp)}}{a_\nu^*} = \rho_\nu. \qquad (5.62)$$

Am obținut astfel *legea lui Kirchhoff* pentru mărimi de volum ce caracterizează radiația de echilibru: *raportul dintre puterea de emisie spontană și puterea de absorbție de volum redusă este egal cu densitatea de volum a radiației de echilibru* *.

Trebuie subliniat că noțiunea de putere de absorbție a substanței este utilizabilă și în lipsa echilibrului dintre particulele de substanță, cînd populațiile n_k și n_i ale nivelelor de energie diferă de cele corespunzătoare echilibrului. În aceste cazuri însă, legea lui Kirchhoff nu se mai poate aplica. Experimental nu se determină puterea de absorbție de volum, ci coeficienții de absorbție a radiației de către substanță, legați de prima și care vor fi discutați în paragraful următor.

* Legea (5.62), corespunzătoare mărimilor raportate la unitatea de volum, diferă de legea lui Kirchhoff, care leagă puterea de emisiune și de absorbție ale unui corp raportate la unitatea de suprafață și este mai generală.

§ 5.3. COEFICIENȚII DE ABSORBȚIE

Coeficientul de absorbție caracterizează atenuarea unui flux radiant orientat în funcție de distanță pe seama absorbției *. Să presupunem că avem un flux radiant cu frecvența ν, care cade pe o suprafață-unitate așezată perpendicular pe direcția x (fig. 5.3). Să însemnăm cu I_ν valoarea

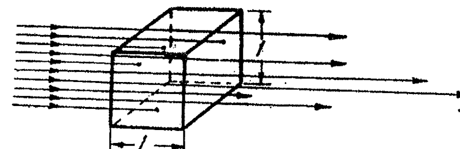


Fig. 5.3. — Absorbția într-un volum unitar.

fluxului prin această suprafață, adică energia radiantă care cade pe suprafață în unitatea de timp

$$I_\nu = c u_\nu(x), \qquad (5.63)$$

unde $u_\nu(x)$ este densitatea de volum a radiației în cauză, iar c viteza ei de propagare, adică viteza luminii.

Atenuarea fluxului $-\mathrm{d}I_\nu$ de-a lungul distanței cuprinse între x și $x + \mathrm{d}x$ pe seama absorbției este proporțională cu mărimea I_ν a fluxului și distanța $\mathrm{d}x$:

$$-\mathrm{d}I_\nu = \varkappa_\nu I_\nu\,\mathrm{d}x, \qquad (5.64)$$

unde

$$\varkappa_\nu = -\frac{1}{I_\nu}\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}x} \qquad (5.65)$$

reprezintă *coeficientul de absorbție*. El este egal cu atenuarea relativă $-\frac{\mathrm{d}I_\nu}{I_\nu}$ a fluxului radiant pe unitatea de lungime, adică este egal cu fracțiunea de energie care se absoarbe în unitatea de timp în unitatea de volum (vezi fig. 5.3; avem un cub cu o față egală cu unitatea și cu muchia de asemenea egală cu unitatea). Cu alte cuvinte, coeficientul de absorbție dă raportul dintre energia absorbită în unitatea de timp și unitatea de volum $\left(\text{și egală cu } -\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}x}\right)$, și fluxul radiant I_ν prin suprafața-unitate (deci densitatea fluxului radiant). Conform cu (5.63) și (5.65), raportul dintre această energie și densitatea de

* Fluxul radiant orientat poate fi atenuat și din cauza împrăștierii, fenomen pe care nu-l vom analiza aici.

radiație este

$$\frac{1}{u_\nu(x)}\left(-\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}x}\right) = -\frac{c}{I_\nu}\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}x} = c\,\varkappa_\nu. \tag{5.66}$$

Dacă coeficientul de absorbție nu depinde de direcția de propagare a radiației, așa cum se întîmplă, de regulă, pentru un mediu izotrop, atunci raportul (5.66) este egal cu puterea de absorbție, definită cu ajutorul formulelor (5.60) și (5.61). Obținem astfel expresia

$$\varkappa_\nu = \frac{1}{c}\,a_\nu = \frac{h\nu\, n_k\, B_{ki}(\nu)}{c} \tag{5.67}$$

pentru coeficientul de absorbție, fără luarea în considerare a emisiei forțate, și expresia

$$\varkappa'_\nu = \frac{1}{c}\,a'_\nu = \frac{h\nu\,(n_k\, B_{ki}(\nu) - n_i\, B_{ik}(\nu))}{c} \tag{5.68}$$

pentru coeficientul de absorbție redus, care ține seama de emisia forțată. Experimental *se urmărește totdeauna coeficientul de absorbție redus* $\varkappa'_\nu$. Se înțelege de la sine că, atunci cînd emisia forțată poate fi neglijată, (5.68) se reduce la (5.67). Pe viitor nu vom mai scrie semnul prim, și prin $\varkappa_\nu$ vom înțelege totdeauna coeficientul de absorbție redus dacă nu se va face vreo altă mențiune.

Relațiile (5.67) și (5.68) se pot obține din (5.60) și (5.61) dacă se trece (vezi p. 151) de la densitatea de volum a radiației ρ_ν la *intensitatea spectrală a radiației* $K_\nu = \frac{c\rho_\nu}{4\pi}$, adică la fluxul radiant calculat pentru unitatea de unghi spațial și intervalul-unitate de frecvențe. În acest scop vom scrie mărimea a_ν sub forma

$$a_\nu = \frac{\frac{1}{4\pi}U_\nu^{(\mathrm{abs})}\,\mathrm{d}\Omega}{\frac{1}{4\pi}\rho_\nu\,\mathrm{d}\Omega} = \frac{c\frac{1}{4\pi}U_\nu^{(\mathrm{abs})}\,\mathrm{d}\Omega}{\frac{c}{4\pi}\rho_\nu\,\mathrm{d}\Omega} = \frac{c\frac{1}{4\pi}U_\nu^{(\mathrm{abs})}\,\mathrm{d}\Omega}{K_\nu\,\mathrm{d}\Omega}. \tag{5.69}$$

$K_\nu\,\mathrm{d}\Omega$ reprezintă fluxul radiant după direcția unghiului spațial $\mathrm{d}\Omega$ (care se poate lua drept direcție x în fig. 5.3), iar $\frac{1}{4\pi}U_\nu^{(\mathrm{abs})}\,\mathrm{d}\Omega$ energia acestei radiații absorbită în unitatea de timp în unitatea de volum a cărui față este egală cu unitatea, adică pe unitatea de lungime. Dacă se ia $K_\nu\mathrm{d}\Omega = I_\nu$ și $-\frac{1}{I_\nu}\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}x} = \varkappa_\nu$, atunci $\frac{1}{4\pi}U_\nu^{(\mathrm{abs})}\,\mathrm{d}\Omega = -\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}x}$, $a_\nu = -\frac{c}{I_\nu}\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}x} = c\varkappa_\nu$, adică se ajunge la (5.67).

Legea lui Kirchhoff (5.62) pentru mărimile de volum se poate scrie și într-o formă puțin diferită dacă în locul puterii de absorbție a_ν se introduce coeficientul de absorbție $\varkappa_\nu$ și în locul densității de volum ρ_ν se introduce intensitatea K_ν (semnele prim le omitem peste tot). Înmulțind (5.62) la dreapta și la stînga cu $\frac{c}{4\pi}$, obținem

$$\frac{\frac{1}{4\pi}U_\nu^{(\mathrm{sp})}}{\frac{a_\nu}{c}} = \frac{c}{4\pi}\rho_\nu = K_\nu. \tag{5.70}$$

Înlocuind conform (5.68) pe a_ν/c prin $\varkappa_\nu$ și introducînd *coeficientul de emisie*

$$\varepsilon_\nu = \frac{1}{4\pi}U_\nu^{(\mathrm{sp})}, \tag{5.71}$$

care reprezintă puterea de emisie spontană după direcția dată raportată la unitatea de unghi spațial, obținem legea lui Kirchhoff sub forma

$$\frac{\varepsilon_\nu}{\varkappa_\nu} = K_\nu. \tag{5.72}$$

În felul acesta, *raportul dintre coeficientul de emisie și coeficientul de absorbție (redus) este egal cu intensitatea radiației de echilibru.* Spre deosebire de (5.62), relația (5.72) se referă la o radiație care se propagă după o direcție dată și poate fi extinsă și la cazul cînd există un transport de energie prin radiație.

Problemele legate de transportul de energie prin radiație joacă un rol foarte important în astrofizică; acestor probleme le sînt consacrate extrem de multe cercetări a căror sinteză poate fi găsită într-o serie de monografii [149—152]. Aceste probleme sînt esențiale pentru izvoarele de lumină, în special cele de temperaturi înalte, însă, aplicate la ultimele, nu sînt încă suficient puse la punct. Nu avem posibilitatea să analizăm aceste probleme nici pe scurt.

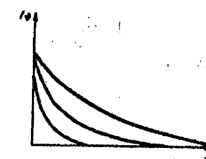


Fig. 5.4. — Legea de atenuare a fluxului radiației în funcție de distanță.

Din formula fundamentală (5.64) pentru atenuarea fluxului radiant de-a lungul unui segment de lungime dx, rezultă legea *

$$I_\nu = I_{\nu 0}\, e^{-\varkappa_\nu x} \tag{5.73}$$

de atenuare a fluxului inițial în funcție de distanță. Aici $I_{\nu 0}$ este valoarea fluxului pentru $x = 0$. Legea (5.73) este exponențială (fig. 5.4).

Rapiditatea de atenuare a fluxului este cu atît mai mare, cu cît coeficientul de absorbție $\varkappa_\nu$ este mai mare. Trebuie subliniat că, dat fiind că coeficientul de absorbție este, de regulă, o funcție de frecvență (și de lungimea de undă, $\varkappa_\lambda = \varkappa_\nu$), radiația de diverse frecvențe este atenuată în mod diferit; legea exponențială este valabilă numai pentru o radiație monocromatică.

Trebuie de asemenea menționat că atenuarea fluxului radiant direct se produce nu numai din cauza absorbției, ci și ca urmare a împrăștierii. Atenuarea totală $-\mathrm{d}I_\nu$ a fluxului radiant este $-\mathrm{d}I_\nu = -(\mathrm{d}I_\nu)_{\mathrm{abs}} - (\mathrm{d}I_\nu)_{\mathrm{împ}}$, unde $(-\mathrm{d}I_\nu)_{\mathrm{abs}}$ se determină cu ajutorul formulei (5.64), iar $-(\mathrm{d}I_\nu)_{\mathrm{împ}} = \beta_\nu I_\nu\,\mathrm{d}x$, unde $\beta_\nu = -\frac{1}{I_\nu}\frac{(\mathrm{d}I_\nu)_{\mathrm{împ}}}{\mathrm{d}x}$ este coeficientul de împrăștiere. În cele din urmă avem

$$I_\nu = I_{\nu 0}\, e^{-(\varkappa_\nu + \beta_\nu)x} = I_{\nu 0}\, e^{-\alpha_\nu x}, \tag{5.74}$$

unde

$$\alpha_\nu = \varkappa_\nu + \beta_\nu \tag{5.75}$$

este coeficientul total de atenuare.

În conformitate cu (5.73), fluxul radiant se atenuează la o distanță l_ν de e ori, pentru care

$$\varkappa_\nu\, l_\nu = 1. \tag{5.76}$$

* Deducerea ei este elementară și perfect analogă cu deducerea formulei (4.14); vezi nota de la p. 101.

— c. 168

Această distanță

$$l_\nu = \frac{1}{\varkappa_\nu} \tag{5.77}$$

este denumită uneori *parcursul radiației*. Parcursul radiației caracterizează drumul pe care-l străbat fotonii pînă la absorbția lor și reprezintă o mărime analogă cu lungimea parcursului liber al particulelor de gaz. Introducînd l_ν, legea (5.73) se poate scrie sub forma

$$I_\nu = I_{\nu 0}\, e^{-\frac{x}{l_\nu}}. \tag{5.78}$$

Parcursul radiației este o valoare medie a drumului străbătut de fotoni pînă la absorbția lor. Fracțiunea de fotoni absorbită de-a lungul intervalului cuprins între x și $x + dx$, cu alte cuvinte probabilitatea de absorbție a unui singur foton de-a lungul segmentului dx, este în conformitate cu (5.64) și (5.73),

$$-\frac{dI_\nu}{I_{\nu 0}} = \varkappa_\nu e^{-\varkappa_\nu x}\, dx. \tag{5.79}$$

Acești fotoni străbat drumul x. Valoarea medie a drumului (vezi (4.18)) este

$$\bar{x} = \int_0^\infty x\, \varkappa_\nu e^{-\varkappa_\nu x}\, dx = \frac{1}{\varkappa_\nu} = l_\nu. \tag{5.80}$$

Mărimea parcursului radiației este o caracteristică destul de importantă a interacțiunii dintre radiație și substanța aflată la o anumită temperatură și care emite și absoarbe fotonii. Dacă această mărime este mică în comparație cu dimensiunile L ale volumului ocupat de substanță, atunci în interiorul volumului toți fotonii emiși se absorb și se stabilește un echilibru între radiație și substanță. Dacă, dimpotrivă, mărimea parcursului este mare în comparație cu dimensiunile volumului umplut cu substanță, fotonii emiși ies în exterior, neavînd timp să fie absorbiți, și, în consecință, radiația nu este în echilibru cu substanța.

În felul acesta avem două cazuri-limită :

$$\frac{1}{\varkappa_\nu} = l_\nu \ll L \text{ — există echilibru între radiație și substanță ;} \tag{5.81}$$

$$\frac{1}{\varkappa_\nu} = l_\nu \gg L \text{ — nu există echilibru între radiație și substanță.} \tag{5.82}$$

Din cauza dependenței coeficientului de absorbție și prin urmare a parcursului radiației de frecvență, condiția (5.81) poate fi satisfăcută pentru unele frecvențe și nesatisfăcută pentru altele. Vom avea un *echilibru parțial* între radiație și substanță ; de exemplu, în izvoarele de radiație poate avea loc un echilibru pentru fotonii corespunzători unor linii spectrale puternic absorbite și poate să nu existe pentru fotonii de alte frecvențe.

Menționăm că în formulele (5.81), (5.82) intră coeficientul de absorbție $\varkappa_\nu$ și nu $\varkappa'_\nu < \varkappa_\nu$, deoarece interesează distanța reală l_ν, parcursă de fotoni pînă la momentul absorbției lor, și nu distanța efectivă $l'_\nu = \frac{1}{\varkappa'_\nu} > \frac{1}{\varkappa_\nu}$. Deoarece este vorba numai de ordinul de mărime al diverselor mărimi, cele de mai sus prezintă interes numai dacă $\varkappa'_\nu \ll \varkappa_\nu$, adică în cazul cînd emisia forțată compensează aproape în întregime absorbția.

În formula (5.73), la exponent intervine produsul $D = \varkappa_\nu x$, și atenuarea relativă a fluxului radiant ce a străbătut distanța x,

$$\frac{I_\nu}{I_{\nu 0}} = e^{-\varkappa_\nu x} = e^{-D}, \tag{5.83}$$

depinde de acest produs și nu de coeficientul de absorbție $\varkappa_\nu$ și de distanța x, luate separat. D este numit frecvent *grosime optică*, sau *profunzime optică*.

Primul termen (sau termenul mai puțin reușit de „densitate optică") se utilizează de obicei atunci cînd se studiază absorbția într-un strat de o anumită grosime x în cazul măsurării experimentale a atenuării radiației (fig. 5.5 *a*). Cel de-al doilea termen se utilizează atunci cînd se consideră o radiație care sosește într-un anumit punct venind din alte puncte (în particular în punctul elementului de suprafață al unui corp luminos de la o anumită distanță față de suprafața în cauză — de la o anumită adîncime ; fig. 5.5 *b*) ; o asemenea tratare se utilizează pe scară largă la studiul problemelor de transport de radiație în astrofizică (vezi p. 161). Profunzimea optică se notează totdeauna prin τ.

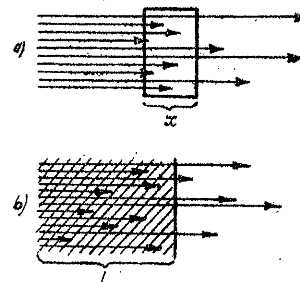


Fig. 5.5. — Atenuarea radiației în funcție de distanță : *a* — la traversarea unui strat absorbant ; *b* — în cazul unei radiații care sosește de la o anumită adîncime.

Pentru determinarea valorilor grosimii optice D după valorile mărimii $\frac{I_\nu}{I_{\nu 0}} = e^{-D}$ (transmisiei) sau mărimii $1 - \frac{I_\nu}{I_{\nu 0}} = 1 - e^{-D}$ se poate utiliza tabela 5.1 (pentru $\alpha = D$).

Să analizăm acum dependența coeficientului de absorbție de diverși factori, pornind de la formula fundamentală (5.68), pe care o vom scrie, ținînd seama de (5.4), sub forma

$$\varkappa_\nu = \frac{1}{c}\, h\nu n_k \left(1 - \frac{n_i g_k}{n_k g_i}\right) B_{ki}(\nu). \tag{5.84}$$

Introducînd raportul populațiilor n_i și n_k ale nivelelor de energie E_i și E_k egal cu $\frac{g_i}{g_k}\frac{\varphi_i}{\varphi_k}$ și înlocuind pe n_k prin $n_0 g_k \varphi_k$, obținem (vezi (5.6))

$$\varkappa_\nu = \frac{1}{c}\, h\nu n_k \left(1 - \frac{\varphi_i}{\varphi_k}\right) B_{ki}(\nu) = \frac{1}{c}\, h\nu n_0 g_k \varphi_k \left(1 - \frac{\varphi_i}{\varphi_k}\right) B_{ki}(\nu), \tag{5.85}$$

unde φ_i și φ_k sînt fracțiunile din totalul particulelor aflate în stările cu energia E_i și E_k.

Formula (5.85) arată că *coeficientul de absorbție $\varkappa_\nu$ este proporțional cu concentrația n_0 a particulelor absorbante*. Această formulă se poate scrie și sub forma

$$\varkappa_\nu = \sigma_\nu n_0, \tag{5.86}$$

unde

$$\sigma_\nu = \frac{1}{c}\, h\nu g_k \varphi_k \left(1 - \frac{\varphi_i}{\varphi_k}\right) B_{ki}(\nu) \tag{5.87}$$

este o mărime care în condiţii obişnuite nu depinde de concentraţie. Făcînd substituţia în (5.73), obţinem

$$I_\nu = I_{\nu 0}\, e^{-\sigma_\nu n_0 x} \tag{5.88}$$

În felul acesta, atenuarea radiaţiei depinde de produsul $n_0 x$ şi nu de concentraţia şi de grosimea stratului absorbant luate separat, adică, pentru straturi de grosimi x diferite şi cu concentraţii n_0 ale particulelor absorbante diferite, absorbţia este aceeaşi în cazul unui aceluiaşi număr total de particule (pe unitatea de secţiune transversală) $n_0 x$ din stratul absorbant (*legea lui Beer*) *.

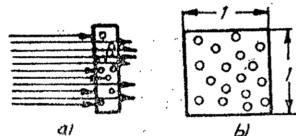


Fig. 5.6. — Atenuarea fluxului radiaţiei: *a* — absorbţia cuantelor într-un strat de grosime dx; *b* — secţiunile transversale ale particulelor.

Deoarece n_0 are dimensiunea inversă faţă de dimensiunea volumului, produsul $n_0 x$ are dimensiunea inversă suprafeţei, prin urmare σ_ν are dimensiunea unei suprafeţe, şi în sistemul CGS se măsoară în cm^2. Mărimea σ_ν are un sens intuitiv simplu. În conformitate cu (5.65) şi (5.86),

$$\sigma_\nu n_0\, dx = -\frac{dI_\nu}{I_\nu} \tag{5.89}$$

este fracţiunea de radiaţie absorbită într-un strat de grosime dx şi avînd o secţiune transversală egală cu unitatea (fig. 5.6 *a*), adică probabilitatea ca un foton să fie absorbit de către una dintre cele $n_0 dx$ particule aflate în acest strat. Considerînd că particulele au secţiunea transversală σ_ν şi că fotonul care cade pe o particulă cu această secţiune transversală este absorbit, obţinem probabilitatea de absorbţie $\frac{\sigma_\nu n_0\, dx}{1} = \sigma_\nu n_0\, dx$ (fig. 5.6 *b*), adică formula (5.89). În felul acesta, σ_ν reprezintă *secţiunea transversală eficace pentru absorbţia fotonului*. Mărimea σ_ν se utilizează uneori pentru a caracteriza absorbţia ca o mărime proporţională cu probabilitatea de absorbţie (vezi (5. 87)).

Să analizăm acum dependenţa coeficientului de absorbţie (5.85) de populaţia relativă a nivelelor determinată de factorul $g_k \varphi_k$ pentru starea iniţială şi de raportul φ_k/φ_i care intervine în expresia $1 - \frac{\varphi_i}{\varphi_k}$. Pentru absorbţie, deosebit de important este cazul în care substanţa se găseşte în echilibru, deoarece, de regulă, absorbţia se studiază în condiţiile cînd radiaţia care cade asupra substanţei şi a cărei atenuare se măsoară nu modifică esenţial populaţiile nivelelor inferioare, care sînt iniţiale.

* În cazul unor concentraţii foarte mari ale particulelor absorbante şi a unei puternice interacţiuni între ele, poate varia probabilitatea tranziţiilor, σ_ν depinde de concentraţie şi proporţionalitatea dintre $\varkappa_\nu$ şi n_0 se poate perturba; legea lui Beer nu mai este satisfăcută.

La echilibru, în conformitate cu (5.11), raportul

$$\frac{\varphi_i}{\varphi_k} = e^{-\frac{E_i - E_k}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{5.90}$$

şi coeficientul de absorbţie (5.85), dacă se mai introduce populaţia de echilibru n_k a nivelului E_k ca o funcţie de temperatură (vezi (5.19)), este

$$\varkappa_\nu = \frac{1}{c} h\nu\, n_k \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) B_{ki}(\nu) =$$

$$= \frac{1}{c} h\nu\, n_0 \frac{g_k\, e^{-\frac{E_k - E_1}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) B_{ki}(\nu)}{g_1 \left(1 + \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} + \frac{g_3}{g_1} e^{-\frac{E_3 - E_1}{kT}} + \ldots\right)}. \tag{5.91}$$

În cazul absorbţiei de pe nivelul fundamental, această expresie se reduce la

$$\varkappa_\nu = \frac{1}{c} h\nu\, n_1 \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) B_{1i}(\nu) =$$

$$= \frac{1}{c} h\nu \frac{n_0 \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) B_{1i}(\nu)}{1 + \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} + \frac{g_3}{g_1} e^{-\frac{E_3 - E_1}{kT}} + \ldots}. \tag{5.92}$$

Dacă toate diferenţele $E_i - E_1 \gg kT$ ($\alpha \gg 1$; vezi (5.22)), ceea ce se întîmplă în mod obişnuit în cazul nivelelor electronice ale atomilor la temperaturi nu prea înalte, numitorul din (5.91) şi (5.92) este aproximativ egal cu 1, populaţia n_1 a nivelului fundamental rămîne practic constantă ($n_1 \approx n_0$, vezi (5.18) şi (5.24)) şi coeficientul de absorbţie se determină cu ajutorul formulei

$$(\varkappa_\nu)_{1i} = \frac{1}{c} h\nu n_0 B_{1i}(\nu). \tag{5.93}$$

Absorbţia de pe nivelul fundamental este mare în comparaţie cu absorbţia de pe nivele excitate pentru care (vezi (5.16))

$$\frac{n_k}{n_1} = \frac{g_k}{g_1} e^{-\frac{E_k - E_1}{kT}} \approx \frac{n_k}{n_0}, \tag{5.94}$$

şi coeficientul de absorbţie

$$\varkappa_\nu = \frac{1}{c} h\nu n_k B_{ki}(\nu) = \frac{1}{c} h\nu n_1 \frac{g_k}{g_i} e^{-\frac{E_k - E_1}{kT}} B_{ki}(\nu) \approx \frac{1}{c} h\nu n_0 \frac{g_k}{g_1} e^{-\frac{E_k - E_1}{kT}} B_{ki}(\nu). \tag{5.95}$$

O dată cu creșterea temperaturii are loc o absorbție apreciabilă mai întîi de pe nivelul E_2, apoi de pe nivelul E_3 ș.a.m.d. Populațiile nivelelor pentru care $E_k - E_1$ este mai mic sau comparabil cu kT,

$$E_k - E_1 \ll kT, \tag{5.96}$$

la o temperatură suficient de înaltă sînt de același ordin de mărime și de pe toate se observă o absorbție (bineînțeles dacă tranzițiile sînt permise de regulile de selecție).

Un exemplu de apariție a absorbției o dată cu creșterea temperaturii ni-l oferă seria Balmer (vezi (1.9) și fig. 1.2). Energia de excitare $E_2 - E_1$ a nivelului $n = 2$, inițial pentru absorbție, este egală aproximativ cu 10 eV, și la temperatura obișnuită ($T = 300°K$, $kT = 0{,}025$ eV, vezi (5.31)) $\alpha = \dfrac{E_2 - E_1}{kT} \approx \dfrac{10}{0{,}025} = 400$, $e^{-\alpha}$ este practic egal cu zero; chiar pentru $T = 3\,000°K$ $\alpha \approx \dfrac{10}{0{,}25} = 40$, $e^{-\alpha} \approx 4 \cdot 10^{-18}$ mai este încă mic. În sfîrșit, pentru $T = 6\,000°K$, $\alpha \approx \dfrac{10}{0{,}5} = 20$, $e^{-\alpha} \approx 2 \cdot 10^{-9}$, și populația nivelului $n = 2$ devine suficientă pentru observarea seriei Balmer în spectrul de absorbție al Soarelui (temperatura stratului absorbant al atmosferei solare este de ordinul a 6 000°K, iar grosimea acestui strat destul de mare). Modificarea populației, atunci cînd se trece de la $T = 3\,000°K$ la $T = 6\,000°$, este de $e^{-10}/e^{-20} = e^{10} \approx 2 \cdot 10^9$ ori (vezi (5.23)), adică este destul de bruscă, ceea ce este caracteristic pentru valorile $\gg 1$.

Cînd tranziția se face între nivele apropiate, pentru care $h\nu \ll kT$ ($\alpha \ll 1$, vezi (5.20)), în expresia (5.91) a coeficientului de absorbție un rol esențial îl joacă factorul $1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}$. Emisia forțată compensează aproape în întregime absorbția și astfel avem

$$1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 - \left(1 - \frac{h\nu}{kT}\right) = \frac{h\nu}{kT}, \tag{5.97}$$

de unde

$$\varkappa_\nu = \frac{1}{c} h\nu\, n_k \frac{h\nu}{kT} B_{ki}(\nu) = \frac{1}{c} \frac{(h\nu)^2}{kT} n_k B_{ki}(\nu). \tag{5.98}$$

Chiar pentru tranziții între nivelele cele mai de jos pentru care n_k este de ordinul lui n_0, coeficientul de absorbție este mic din cauza valorii mici a factorului $\alpha = \dfrac{h\nu}{kT}$. Acest caz este tipic pentru studiul absorbției în domeniul radiofrecvențelor, în care, la temperaturi obișnuite ($kT \approx 200$ cm^{-1}, vezi p. 148), avem valorile

$$\left.\begin{array}{lllllll} \lambda & 100\text{ m} & 10\text{ m} & 1\text{ m} & 10\text{ cm} & 1\text{ cm} & 1\text{ mm} \\ \alpha = \dfrac{h\nu}{kT} = \dfrac{1}{\lambda}\dfrac{hc}{kT} & 5\cdot10^{-7} & 5\cdot10^{-6} & 5\cdot10^{-5} & 5\cdot10^{-4} & 5\cdot10^{-3} & 5\cdot10^{-2} \end{array}\right\} \tag{5.99}$$

Formula (5.98) este o formulă fundamentală, care determină valorile coeficienților de absorbție în cazul cercetărilor radiospectroscopice privind absorbția radiației de către substanța care se găsește în stare de echilibru termodinamic.

Din categoria acestor cercetări fac parte absorbția în gaze în domeniul microundelor, cercetările de rezonanță paramagnetică în corpuri solide și lichide (tranziții între nivele de structură magnetică legată de momentele magnetice electronice) în același domeniu, cercetările de rezonanță magnetică nucleară în corpuri solide și lichide (tranziții între nivele de structură magnetică legată de momentele magnetice nucleare) și cercetările de rezonanță cvadripolară în cristale (tranziții între nivele de structură electrică legate de momentele de cvadripol nucleare) în domeniul undelor radio scurte.

În principiu, în cazul unor fluxuri radiante foarte intense, echilibrul termodinamic din substanță poate fi perturbat și populația nivelelor se deosebește de cea de echilibru definită de legea lui Maxwell-Boltzmann. Un asemenea fenomen se observă în domeniul microundelor, unde, datorită unei anumite preponderențe a proceselor de absorbție față de procesele de emisie forțată, are loc o egalare a populațiilor stărilor ce se combină, care, la echilibru, se găsesc în raportul $e^{-\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 - \dfrac{h\nu}{kT}$. Ca rezultat, puterea de absorbție tinde spre o anumită limită: spre saturare [247]. Creșterea populației nivelelor superioare, care în cazul echilibrului termic este foarte mică, se observă cu ocazia excitării optice a atomilor și moleculelor în domeniile vizibil și ultraviolet, ceea ce conduce la o emisie intensă (vezi § 1.3).

În conformitate cu formula (5.84), coeficientul de absorbție este proporțional cu probabilitatea de absorbție $B_{ki}(\nu)$. În cazul în care se cunosc populațiile nivelelor care se combină, acest lucru ne permite să calculăm cu ajutorul coeficientului de absorbție probabilitatea de absorbție. În cazul obișnuit, cînd echilibrul are loc, iar emisia forțată este mică în comparație cu absorbția, pentru găsirea lui $B_{ki}(\nu)$ din coeficientul de absorbție este suficient să știm: pentru tranzițiile de pe nivelul fundamental, conform (5.93), concentrația globală a particulelor absorbante (adică populația nivelului fundamental $n_1 \approx n_0$), iar pentru tranzițiile de pe nivele excitate, conform (5.95), populațiile n_k ale acestor nivele.

Dat fiind că probabilitatea de absorbție $B_{ki}(\nu)$ este legată de tăria oscilatorului $f_{ki}(\nu)$ în cazul absorbției (conform (4.115)) prin relația

$$B_{ki}(\nu) = \frac{\pi e^2}{3h\, m_e\, \nu} f_{ki}(\nu), \tag{5.100}$$

coeficientul de absorbție poate fi exprimat prin tăria oscilatorului. Pentru o tranziție de pe nivelul fundamental, în cazul existenței echilibrului termic și a unei emisii forțate mici, din (5.100) și (5.93) obținem

$$f_{1i}(\nu) = \frac{3h\, m_e \nu}{\pi e^2} B_{1i}(\nu) = \frac{c}{h\nu n_0} \frac{3h\, m_e \nu}{\pi e^2} (\varkappa_\nu)_{1i} = \frac{1}{n_0} \frac{3c\, m_e}{\pi e^2} (\varkappa_\nu)_{1i}. \tag{5.101}$$

Spre deosebire de relația care leagă coeficientul de absorbție de probabilitatea de tranziție (formulele (5.93) sau, mai generală, (5.95)), frecvența tranziției nu intervine în relația (5.101). Dacă pentru o anumită bandă sau linie măsurăm coeficientul de absorbție ca o funcție de frecvență și determinăm $\int \varkappa_\nu \, d\nu$ după întregul contur al bandei sau liniei, atunci, găsind cu ajutorul relației (5.101) tăria oscilatorului $f_{1i}(\nu)$ raportată la intervalul unitate de frecvențe, putem obține tăria totală a oscilatorului

$$f_{1i} = \int f_{1i}(\nu)\, d\nu = \frac{1}{n_0}\frac{3 c m_e}{\pi e^2}\int (\varkappa_\nu)_{1i}\, d\nu. \qquad (5.102)$$

Această formulă, obținută pentru prima oară în 1912 de către Kraveț [172], permite să se caracterizeze absorbția totală pentru banda sau linia considerată cu ajutorul tăriei oscilatorului.

La aplicarea formulei (5.102) datelor experimentale este comod să se introducă coeficientul de absorbție raportat la concentrația molară C a particulelor absorbante, egal cu

$$\alpha_\nu = \frac{(\varkappa_\nu)_{1i}}{C}, \qquad (5.103)$$

unde $C = \frac{n_0}{N}$ (N fiind numărul lui Avogadro).

Dacă coeficientul de absorbție se calculează pentru intervalul-unitate al numerelor de undă $\frac{\nu}{c}$, formula lui Kraveț (5.102) se scrie sub forma

$$f_{1i} = \frac{1}{N}\frac{3 c^2 m_e}{\pi e^2}\int \alpha\left(\frac{\nu}{c}\right) d\left(\frac{\nu}{c}\right). \qquad (5.104)$$

În formula (5.104) intervine viteza luminii. Se poate arăta [230] că, pentru un mediu ca indicele de refracție n, în această formulă trebuie introduși factorii $\frac{(n^2+2)^2}{9n}$, n și $\frac{n(n^2+2)^2}{9}$ pentru radiațiile de dipol, magnetică și, respectiv, de cvadripol.

§ 5.4. SPECTRE DE EMISIE DE NEECHILIBRU ȘI INTENSITĂȚILE LOR

De regulă, spectrele de emisie, al căror studiu joacă în spectroscopie un rol deosebit de important, sînt spectre de neechilibru: radiația observată nu este în echilibru termodinamic cu substanța. Spre deosebire de spectrele de absorbție, la studiul cărora se observă, de regulă, o atenuare a radiației care străbate substanța aflată în echilibru, la studiul spectrelor de emisie avem de-a face de foarte multe ori cu izvoare de radiație în care nu numai că lipsește echilibrul dintre radiație și substanță, dar și substanța însăși se găsește în stări de neechilibru. Pentru particulele unei asemenea substanțe, populația nivelelor de energie poate diferi foarte mult de cea de echilibru; destul de importante sînt cazurile cînd în substanța însăși există doar un echilibru parțial (echilibru pentru anumite grade de libertate).

Procesele în urma cărora apar spectrele de emisie pot fi staționare și nestaționare.

În primul caz, radiația emisă de izvor este constantă în timp ca intensitate și compoziție spectrală; pierderile de energie prin radiație se completează mereu pe calea excitării substanței din izvor printr-un procedeu oarecare: excitare termică, optică, electrică. În nici un caz nu trebuie confundate procesele staționare de neechilibru cu cele de echilibru cînd pierderile de energie prin emisie se compensează datorită absorbției radiației de aceeași intensitate și compoziție spectrală, realizîndu-se în același timp un echilibru detaliat pentru toate tipurile de procese radiative ce au loc, așa cum s-a făcut în § 5.2 (deducerea formulei lui Planck după Einstein, p. 156). Ca exemplu de spectre de emisie staționare pot servi spectrele oferite de diversele tipuri de descărcare în arc, mai ales în curent continuu, spectrele obținute pe calea excitării optice cu ajutorul unor izvoare constante de radiație, în sfîrșit spectrele care apar pe seama excitării termice cu ocazia încălzirii substanței.

În cel de-al doilea caz — spectrele de emisie nestaționare — înseși spectrele variază în timp. În acest caz, în general vorbind, se poate schimba atît compoziția spectrală, cît și intensitățile absolute și relative. Exemple tipice de spectre nestaționare le oferă spectrele descărcărilor în impulsuri, spectrele exploziilor și a emisiilor de foarte scurtă durată.

Se pot da numeroase exemple de spectre de emisie, atît staționare, cît și nestaționare (de asemenea și de spectre de absorbție), din domeniul astrofizicii. Spectrele obișnuite ale Soarelui și stelelor oferă exemple tipice de spectre staționare. Spectre nestaționare sînt spectrele stelelor variabile, ale novelor și mai ales ale supernovelor, spectrele petelor solare și ale protuberanțelor ș.a.m.d.

Din punct de vedere experimental este mai simplu studiul spectrelor staționare de emisie, pentru care la nevoie se pot utiliza expuneri de lungă durată dacă se utilizează metoda fotografică de cercetare. Pentru studiul spectrelor nestaționare de emisie, sîntem nevoiți să utilizăm, mai ales în cazul proceselor rapide, diversele tipuri de explorare în timp sau să înregistrăm spectrele la intervale de timp scurte și utilizînd expuneri mici.

Din punctul de vedere al stării de echilibru al substanței, spectrele de emisie se pot împărți în trei tipuri fundamentale.

Spectrele de primul tip se obțin atunci cînd în izvorul de radiație substanța se găsește în echilibru termodinamic față de toate gradele de libertate și poate fi caracterizată ca aflîndu-se la o anumită temperatură bine determinată. Distribuția particulelor după nivele este determinată de legea lui Maxwell-Boltzmann (5.10) și avem o emisie *termică* sau de *temperatură* (vezi § 1.3). În acest caz însă, radiația nu se găsește în echilibru termodinamic cu substanța și termenul de „echilibru" se referă la starea substanței emițătoare, în care, datorită aducerii energiei din afară și a ciocnirilor dintre particule, se păstrează distribuția de echilibru a particulelor după nivele.

Energia radiantă emisă în unitatea de volum în unitatea de timp, adică puterea de emisie (vezi (5.2)), este proporțională cu populația n_i a

nivelului inițial, excitat ($i \geqslant 2$), și cu probabilitatea de tranziție spontană. Această putere se determină ținînd seama de (5.17) și (5.18) cu ajutorul formulei

$$U_{ik}^{(sp)} = h\nu n_i A_{ik} = h\nu n_1 \frac{g_i}{g_1} e^{-\frac{E_i - E_1}{kT}} A_{ik} =$$

$$= h\nu n_0 \frac{g_i e^{-\frac{E_i - E_1}{kT}}}{g_1\left(1 + \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} + \frac{g_3}{g_1} e^{-\frac{E_3 - E_1}{kT}} + \dots\right)} A_{ik}, \qquad (5.105)$$

care, cînd toate diferențele $E_j - E_1 \gg kT$, se reduce la formula

$$U_{ik}^{(sp)} = h\nu n_0 \frac{g_i}{g_1} e^{-\frac{E_i - E_1}{kT}} A_{ik} \qquad (5.106)$$

(vezi (5.95)).

Prezența factorului exponențial $e^{-\frac{E_i - E_1}{kT}}$ conduce la o dependență pronunțată a emisiei de temperatură, mai ales atunci cînd $\alpha = \frac{E_i - E_1}{kT}$ are o valoare de cel puțin 5—10. Deoarece metoda spectrelor de emisie este destul de sensibilă chiar pentru $\alpha = 15-20$ (ceea ce, conform tabelei 5.1, corespunde unor valori ale lui $e^{-\alpha}$ de ordinul a $10^{-9}-10^{-6}$, adică unor populații relative cuprinse între miliardimi și milionimi), luminescența mai poate fi observată cu ușurință. Pentru tranzițiile din domeniul optic al spectrului corespunzătoare unei energii de excitare $E_i - E_1$ de ordinul a 2,5 eV (adică unui număr de undă de aproximativ 20 000 cm^{-1} și unei lungimi de undă 5 000 Å), $\alpha = \frac{h\nu}{kT} = 20$ pentru $kT = 0{,}125$ eV $= 1\,000$ cm^{-1}, ceea ce dă $T \approx 1\,500$°K $\approx 1\,200$°C; în acest caz, emisia poate fi observată. În cazul unei temperaturi de două ori mai înalte ($\alpha = 10$, $kT = 0{,}250$ eV $= 2\,000$ cm^{-1}; $T = 3\,000$°K $= 2\,700$°C), emisia este deja foarte intensă. În general, pentru observarea spectrelor de emisie în domeniile vizibil și ultraviolet sînt necesare temperaturi de cîteva mii de grade. Distribuția de echilibru a particulelor după nivele corespunzătoare unor asemenea temperaturi se poate realiza pe calea excitării pur termice în cuptoare electrice speciale și pe calea excitării în descărcări electrice, mai ales în descărcări în arc.

Un cuptor de temperatură înaltă care oferă temperaturi pînă la 2 800°C a fost construit de către King [227]. El se utilizează pentru clasificarea liniilor spectrale ale atomilor diverselor elemente după energiile lor de excitare. O dată cu creșterea temperaturii se excită nivele din ce în ce mai înalte și apar liniile corespunzătoare acestor nivele. În mod corespunzător, liniile se împart după clase de temperatură: liniile cele mai ușor excitabile se încadrează în clasa I, mai greu excitabile în clasa II ș.a.m.d. Începînd cu clasele II și III, alături de liniile atomilor neutri încep să apară liniile ionilor (amănunte vezi în [15], p. 258). În cuptorul lui King, distribuția atomilor după nivele este cea de echilibru și, pentru linii puternic absorbite, poate avea loc aproximativ un echilibru între substanță și radiație.

Într-o descărcare în arc (de exemplu în aer la presiune normală) între electrozi de cărbune sau metalici, într-un arc electric obișnuit, în anumite regimuri electrice bine determinate se poate de asemenea realiza, deși aproximativ, distribuția de echilibru a particulelor după nivele. Trebuie însă avut în vedere faptul că condițiile de excitare în arc sînt foarte complicate și în fiecare caz concret trebuie analizat în ce măsură populația nivelelor corespunde distribuției de echilibru.

Formulele (5.105) și (5.106) definesc intensitățile absolute în spectrele de emisie termică. O importanță deosebită o au intensitățile relative, care de obicei se măsoară experimental. Intensitatea relativă I_{ik}/I_{jl} a două linii de emisie $i \to k$ și $j \to l$ ale unui atom sau moleculă dați este în conformitate cu (5.105)

$$\frac{I_{ik}}{I_{jl}} = \frac{U_{ik}^{(sp)}}{U_{jl}^{(sp)}} = \frac{\nu_{ik}}{\nu_{jl}} \frac{n_i}{n_j} \frac{A_{ik}}{A_{jl}} = \frac{\nu_{ik}}{\nu_{jl}} \frac{g_i}{g_l} e^{-\frac{E_i - E_j}{kT}} \frac{A_{ik}}{A_{jl}} \qquad (5.107)$$

și variază cu temperatura cu atît mai mult, cu cît diferența de energie $\Delta E = E_i - E_j$ pentru nivelele superioare, inițiale pentru emisie, este mai mare. Pentru tranziții de pe același nivel superior ($E_i - E_j = 0$), relația (5.107) nu depinde de temperatură; pentru tranziții de pe nivele superioare apropiate ($E_i - E_j = \Delta E \ll kT$), raportul depinde în mică măsură de temperatură. În aceste cazuri, folosind intensitățile relative ale liniilor, putem determina rapoartele probabilităților tranzițiilor spontane. Pentru intensitatea relativă a două linii aparținînd unor atomi sau molecule diferite, se găsește formula

$$\frac{I_{ik}^{(a)}}{I_{jl}^{(b)}} = \frac{\nu_{ik}}{\nu_{jl}} \frac{n_i^{(a)}}{n_j^{(b)}} \frac{A_{ik}}{A_{jl}} = \frac{\nu_{ik}}{\nu_{jl}} \frac{n_1^{(a)}}{n_1^{(b)}} \frac{g_i}{g_j} \frac{g_1^{(b)}}{g_1^{(a)}} e^{-\frac{E_i - E_j}{kT}} \frac{A_{ik}}{A_{jl}}, \qquad (5.108)$$

care dă aceeași dependență de temperatură ca și (5.107), însă mai conține raportul $n_1^{(a)}/n_1^{(b)}$ al populațiilor $n_1^{(a)}$ și $n_1^{(b)}$ ale nivelelor fundamentale aparținînd particulelor de tipul a și particulelor de tipul b; în cazul unor populații mici ale nivelelor excitate, acest raport poate fi înlocuit prin raportul $n_0^{(a)}/n_0^{(b)}$ (vezi (5.24)). Formulele (5.107) și (5.108) sînt fundamentale în studiul intensităților din spectrele de emisie la diverse temperaturi și au o mare importanță pentru analiza spectrală prin emisie (vezi, de exemplu, [111] și [112]); nu avem însă posibilitatea să ne oprim asupra aplicațiilor lor. Trebuie subliniat numai faptul că după distribuția intensităților în spectru se pot determina temperaturile, în particular după formula (5.107), dacă se cunosc diferențele $E_i - E_j$ ale nivelelor de energie și rapoartele A_{ik}/A_{jl} ale probabilităților tranzițiilor.

Spectrele de tipul al doilea se obțin în cazul în care izvorul de radiație, substanța, se găsește în echilibru termic parțial, adică distribuția de echilibru a particulelor după energii se realizează numai pentru unele grade de libertate. Această distribuție corespunde unei anumite temperaturi efective, temperatură care nu poate fi însă privită ca o temperatură a substanței luate în ansamblu.

De exemplu, distribuția de echilibru poate avea loc pentru gradele de libertate de translație și poate să nu fie îndeplinită pentru nivelele electronice. Se poate întîmpla și cazul în care pentru diverse grade de libertate să

aibă loc numai o distribuție de echilibru aproximativ corespunzătoare la temperaturi diferite. Un exemplu tipic îl oferă plasma unei descărcări electrice care poate fi caracterizată, cu ajutorul unei anumite *temperaturi electronice* T_e (corespunzătoare distribuției maxwelliene a electronilor după viteze), de ordinul zecilor de mii de grade, depășind considerabil temperatura atomilor T_a și a ionilor T_i, care și ele pot avea anumite valori bine determinate, însă mult mai mici, de ordinul miilor de grade, iar în cazul unei descărcări luminescente de ordinul cîtorva sute de grade. Excitarea nivelelor electronice ale atomilor din plasmă are loc prin ciocniri electronice și populațiile acestor nivele corespund temperaturii electronice. Deosebirea dintre temperatura electronilor și cea a particulelor grele (atomi și ioni) este determinată de faptul că electronii efectuează cu ușurință un schimb de energie cinetică între ei, de asemenea și particulele grele între ele, însă schimbul de energie cinetică între electroni și particule grele se face lent din cauza maselor mult diferite. În cazul moleculelor se poate stabili o distribuție după nivele de vibrație și de rotație, corespunzătoare unei *temperaturi de vibrație* T_v și unei *temperaturi de rotație* T_r diferite.

În cazul spectrelor de tipul II, formulele (5.105) și (5.106) pentru intensitățile absolute și formulele (5.107) și (5.108) pentru intensitățile relative pot fi aplicate la tranziții între nivele de energie corespunzătoare unor grade de libertate pentru care echilibrul se stabilește aproximativ; în aceste formule trebuie introduse temperaturi diferite pentru grade de libertate diferite (de exemplu $T = T_e$ pentru nivelele electronice ale atomilor din plasmă). Aceste temperaturi pot fi determinate după distribuția intensităților, ca și în cazul spectrelor de primul tip.

Spectrele de emisie de tipul considerat, corespunzătoare unui echilibru parțial în substanță, sînt niște spectre tranzitorii înspre *spectrele de neechilibru de tipul III*, corespunzătoare cazului în care în izvorul de radiație, substanța nu se găsește în stare de echilibru, din cauza condițiilor de excitare. Din categoria unor asemenea spectre de emisie fac parte diversele spectre de luminescență (vezi § 1.3), cînd, cu ocazia excitării, apare o distribuție de neechilibru a particulelor după nivelele de energie. În particular sînt caracteristice spectrele de fotoluminescență pentru care, în cazul excitării optice, se obțin populații considerabile ale nivelelor superioare (pentru care $\Delta E = E_i - E_1 \gg kT$), ceea ce condiționează intensități de emisie mari. Intensitățile din spectrele de tipul III nu mai sînt determinate de temperatură și pot depinde în mare măsură de condițiile de excitare.

La considerarea intensităților spectrelor de emisie, deosebit de importante sînt problemele legate de *mecanismul* de excitare al nivelelor energetice. Cu excepția cazului de excitare optică, care are loc datorită absorbției fotonilor, toate celelalte procedee de excitare ale nivelelor de energie ale particulelor se reduc la niște procese neradiative de schimb de energie. În gaze, asemenea procese au loc cu ocazia ciocnirilor dintre o particulă dată și alte particule. Echilibrul se stabilește tocmai datorită ciocnirilor dintre par-

ticule și este caracterizat de o anumită distribuție a particulelor după nivele, normal și excitate *.

În cele ce urmează vom considera pe scurt unele probleme legate de excitarea prin ciocniri, probleme importante pentru spectroscopie.

Ciocnirile dintre particule pot fi împărțite în ciocniri *elastice*, cu care ocazie particulele efectuează un schimb de energie cinetică a mișcării de translație, păstrîndu-și neschimbată energia lor internă, și ciocniri *neelastice*, cu care ocazie are loc o transformare a energiei cinetice a mișcării de translație a particulelor în energie internă (pentru una sau amîndouă particule) și invers**. Ciocnirile neelastice sînt acelea care determină distribuția particulelor după nivelele de energie. Distribuția particulelor după viteze (în prezența echilibrului, distribuție maxwelliană) este determinată atît de ciocnirile elastice, cît și de cele neelastice.

Ciocnirile neelastice pot fi împărțite în două categorii, și anume ciocniri de speța întîi și ciocniri de speța a doua. În primul caz, energia cinetică a mișcării relative se transformă în energie internă, în cel de-al doilea caz, invers, energia internă trece în energie cinetică.

Noțiunile de ciocnire de speța întîi și ciocnire de speța a doua au fost introduse de către Klein și Rosseland [186], care au studiat echilibrul detaliat, realizat datorită compensării *proceselor directe* de excitare a atomilor cu ocazia ciocnirilor cu electronii prin trecerea energiei cinetice a electronului în energie internă a atomului (adică prin ciocniri de speța întîi) prin *procesele inverse* de cedare a energiei de excitare cu ocazia ciocnirilor prin trecerea energiei interne a atomului în energie cinetică a electronului (adică prin ciocniri de speța a doua). Această considerare este valabilă și în cazul general al oricăror ciocniri neelastice. Ea conduce la o anumită relație între probabilitățile ciocnirilor de speța întîi și a doua ca un caz particular al relațiilor dintre probabilitățile proceselor directe și inverse.

Ciocnirile de speța întîi dintre particule grele — atomi, molecule, ioni — și electroni, adică excitarea particulelor grele prin ciocniri electronice (vezi § 1.3), reprezintă un proces fundamental, care conduce la excitarea particulelor în cauză într-o descărcare electrică. Excitarea particulelor poate avea loc și în cazul unor ciocniri ionice, adică cu ocazia ciocnirilor cu ioni accelerați într-un cîmp electric.

Trebuie avut în vedere faptul că, deși excitarea prin ciocniri electronice în izvoarele electrice de lumină este un proces de neechilibru care asigură cîștigarea de energie de către particule și care compensează pierderile prin radiație, totuși, datorită unor diverse ciocniri de alt gen, printre care ciocniri de speța a doua, se poate stabili într-o măsură mai mare sau mai mică echilibru termic, despre care s-a vorbit mai înainte (p. 169).

* Numai la temperaturi foarte înalte, de zeci și sute de mii de grade, interacțiunea dintre radiație și substanță începe să joace un anumit rol, iar după aceea devine un factor hotărîtor. Schimbul de energie dintre regiuni cu temperaturi diferite și stabilirea echilibrului se realizează prin conductibilitate termică radiativă, adică printr-un transport de energie prin radiație și nu prin particule.

** Este posibilă și trecerea energiei interne în energie internă (vezi mai jos).

În cazul ciocnirilor neelastice dintre particule este posibilă nu numai o trecere a energiei de excitare în energie cinetică și invers, ci și un *transfer de energie de excitare*, parțial sau total, de la o particulă la alta, adică o trecere a energiei interne în energie internă. În același timp, în energie cinetică trece doar o anumită fracțiune din energia de excitare. Probabilitatea transferului de energie de excitare de la o particulă la alta este cu atît mai mare, cu cît este mai mică fracțiunea energiei ce se transformă în energie cinetică. Cele mai probabile sînt tranzițiile de rezonanță, în care caz energia de excitare a unei particule se transferă în întregime unei alte particule, excitînd-o. Lucrul este posibil cu ocazia ciocnirilor dintre particule identice sau cu ocazia ciocnirilor dintre particule diferite, însă în cazul în care există aceleași diferențe de energie a nivelelor.

În cazul cînd se consideră excitarea particulelor și în general ciocnirile neelastice, este necesar să se ia în considerare tipul de energie internă. Energie internă poate fi energia electronică a atomilor și moleculelor și, în cazul moleculelor, fie energia de vibrație, fie cea de rotație. Probabilitățile transferului de energie depind atît de valoarea energiei transferate, cît și de tipul ei. Calculului acestor probabilități îi sînt consacrate o serie de lucrări (vezi, de exemplu, bibliografia lucrării [109]), ale căror rezultate prezintă un interes considerabil; din lipsă de spațiu însă, aceste rezultate nu pot fi discutate aici.

Un exemplu de transfer de energie de excitare electronică îl oferă, în cazul excitării optice, transferul acestei energii de la atomi de un anumit fel la atomi de alt fel, proces însoțit de o emisie: *fluorescența sensibilizată*. Un exemplu tipic al fenomenului descris îl prezintă fluorescența taliului într-un amestec de vapori de mercur și taliu în cazul unei excitări cu linia de rezonanță a mercurului 2 537 Å [187].

În figura 5.7 este arătată schema apariției în fluorescență a liniilor taliului 2 768 și 3 529 Å. Atomul excitat de mercur, cu o energie de 4,89 eV, ciocnindu-se cu atomul de taliu, își pierde energia sa, datorită cărui proces se excită nivelul taliului cu energia de 4,45 eV, nivel inițial pentru emiterea liniilor menționate ale taliului.

Un caracter extrem de complex îl prezintă procesele de excitare a particulelor în izvoare de radiație foarte frecvent utilizate în spectroscopie, cum ar fi arcul electric și scînteia electrică. Alături de procesele de excitare prin ciocniri electronice, un rol foarte important joacă alte diverse procese de schimb de energie prin ciocniri. După cum descărcarea este în arc sau scînteie, procesele de schimb de energie se desfășoară în mod diferit și se obțin spectre care diferă mult între ele. Pentru descărcarea în arc este caracteristică excitarea nivelelor de energie ale atomilor neutri la o ionizare relativ slabă a gazului, iar pentru descărcarea în scînteie o ionizare puternică și, în consecință, excitarea nivelelor de energie aparținînd atomilor ionizați. Faptul că în spectrele de arc predomină liniile atomilor neutri, iar în spectrele de scînteie liniile atomilor simplu ionizați și-a găsit o reflectare în aceea că spectrele atomilor neutri sînt denumite *spectre de arc*, iar spectrele ato-

milor ionizați *spectre de scînteie.* Trebuie avut însă în vedere faptul că în spectrul de arc poate apărea un număr mare de linii ale atomilor simplu ionizați, mai ales ale atomilor cu un potențial de ionizare mic, iar în spectrul de scînteie se pot observa și liniile intense ale atomilor neutri *.

Spectrele diverselor tipuri de descărcări atît în arc, cît și în scînteie pot fi foarte variate. În particular, în cazul unor descărcări în scînteie de mare putere, se obțin ioni multiplu ionizați și, după condițiile descărcării,

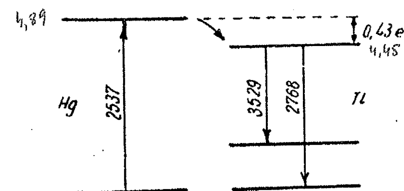


Fig. 5.7. — Schema fluorescenței sensibilizate a taliului.

în spectre pot să predomine liniile atomilor dublu, triplu sau de mai multe ori ionizați.

Pînă în prezent am discutat numai spectrele de emisie spontană. Emisia forțată din domeniul optic nu poate fi observată direct. Totuși, o asemenea emisie poate fi observată în domeniul frecvențelor radio, în particular în cazul unui generator molecular [256], [257]. În acesta se creează anumite condiții în care, pentru o anumită tranziție, este populat numai nivelul cel mai înalt al moleculei, nivelul inferior fiind liber, și emisia forțată a fotonilor, începută sub acțiunea unei radiații de mică intensitate de către unele molecule, stimulează emisia fotonilor de către alte molecule, avînd loc o generare a unei radiații radio de o anumită frecvență (amănunte despre generatorul molecular vezi în § 19.8). Pe același principiu se bazează amplificatoarele paramagnetice pentru domeniul microundelor [258] și amplificatoarele și generatoarele de radiație pentru domeniul optic [258 a], în care se utilizează emisia forțată cu ocazia tranzițiilor dintre nivelele de energie ale ionilor din cristale; în ultima vreme se acordă o atenție deosebită elaborării unor asemenea amplificatoare (așa-zișii „maser" și „laser").

Principiul amplificării moleculare a fost formulat pentru prima oară de către Fabricant (vezi culegerea *Aparate electronice și ionice*. Trudî VEI, seria 41, 1940, p. 236, 254, cum și articolul scris de Butaeva și Fabricant cu privire la un mediu cu coeficient de absorbție negativ, în culegerea închinată memoriei lui Landsberg, Editura Academiei de Științe a U.R.S.S., 1959, p. 62).

* În arc, liniile ionice se excită în vecinătatea catodului și în porțiunea centrală a plasmei; în scînteie, liniile atomilor neutri se excită în porțiunea mijlocie a intervalului de descărcare cum și în timpul postluminescenței.

§ 5.5. CONTURURILE LINIILOR ȘI BANDELOR SPECTRALE

Toate liniile spectrale reale au o anumită lărgime. În afară de lărgirea naturală a liniilor spectrale discutată în § 4.6, există și alte cauze care determină lărgirea (vezi § 5.6). Acțiunea simultană a tuturor cauzelor care determină lărgirea conduce la un anumit contur al liniei spectrale, adică la o anumită distribuție a intensității în cadrul liniei, distribuție caracterizată ca o funcție continuă de frecvență (vezi fig. 5.8).

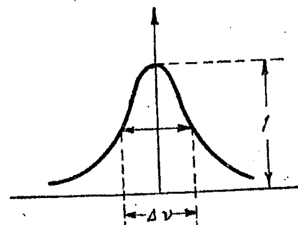


Fig. 5.8. — Distribuția intensității în cadrul unei linii.

Conturul liniei spectrale se caracterizează printr-o anumită formă; domeniul de frecvență corespunzător liniei date — lărgimea ei — poate fi foarte diferit, fie foarte mic, fie mare. Pentru sisteme atomice complicate — molecule poliatomice, formate dintr-un mare număr de atomi — și pentru sisteme condensate, în locul liniilor mai mult sau mai puțin largi se obțin de obicei bande continue *, care și ele se caracterizează printr-un anumit contur; datorită unei lărgimi mari, în acest caz nu se mai vorbește de linii, ci de bande.

La considerarea problemelor privind conturarile liniilor și ale bandelor este necesar să se determine mai precis ce trebuie înțeles prin contur și să se precizeze în ce fel noțiunea de contur se leagă de caracterul tranzițiilor în absorbție și în emisie, folosindu-se în acest scop probabilitățile de tranziție, puterile de absorbție și de emisie și mărimile legate de acestea.

Deoarece la luarea în considerare a lărgimii finite a liniilor nu se mai poate vorbi de o determinare riguroasă a frecvenței tranziției și cum probabilitățile de absorbție și de emisie sînt funcții continue de frecvență, ele nu trebuie raportate la frecvența dată, ci calculate pentru intervalul-unitate de frecvență (vezi nota de la p. 155 privind deducerea formulei lui Planck). De aceea pentru tranziția dintre nivelele E_i și E_k ($E_i > E_k$) de lărgime finită trebuie introdusă probabilitatea de emisie spontană $A_{ik}(\nu)$, probabilitatea de emisie forțată $B_{ik}(\nu)$ și probabilitatea de absorbție $B_{ki}(\nu)$, calculate pentru intervalul-unitate de frecvențe. În mod corespunzător, puterile de emisie și de absorbție, capacitățile de emisie și absorbție, coeficienții de emisie și de absorbție, proporționali cu produsele probabilităților prin frecvența ν a cuantei emise sau absorbite, trebuie și ele calculate pentru intervalul-unitate de frecvențe. Lucrul acesta se referă și la tăriile oscilatorilor, proporționali cu coeficienții de absorbție (vezi (5.100)). Cu atît mai mult în cazul bandelor trebuie introduse mărimi raportate la intervalul-unitate de frecvență.

* Este vorba de bande continue și nu de bande care pot fi rezolvate în linii izolate în cazul unei dispersii mai mari, așa cum se întîmplă în cazul moleculelor celor mai simple (vezi cap. 17).

Prin analogie cu densitatea spectrală de radiație ρ_ν, vom numi probabilitate spectrală, putere spectrală ș.a.m.d. mărimile raportate la intervalul-unitate de frecvențe. Dependența de frecvență a oricăreia dintre mărimile spectrale enumerate mai sus se poate prezenta sub forma

$$F(\nu) = F(\nu_0)\varphi_F(\nu), \tag{5.109}$$

unde $F(\nu_0)$ este valoarea maximă a mărimii $F(\nu)$ care se atinge undeva în centrul liniei, iar $\varphi_F(\nu)$ o funcție egală cu unitatea pentru $\nu = \nu_0$,

$$\varphi_F(\nu_0) = 1, \tag{5.110}$$

și care scade spre extremitățile liniei (fig. 5.8). Legea de descreștere depinde de cauza lărgirii.

Pentru probabilitatea spectrală de emisie spontană, putem scrie

$$A_{ik}(\nu) = A_{ik}(\nu_0)\varphi_A(\nu); \tag{5.111}$$

funcția $\varphi_A(\nu)$ determină conturul liniei de emisie dacă se consideră dependența de frecvență a numărului de fotoni emiși în intervalul-unitate de frecvență.

În mod corespunzător, pentru probabilitatea spectrală de absorbție,

$$B_{ki}(\nu) = B_{ki}(\nu_0)\varphi_B(\nu), \tag{5.112}$$

unde $\varphi_B(\nu)$ determină conturul liniei de absorbție. Relația fundamentală (4.8) a lui Einstein, care leagă probabilitatea de emisie spontană de probabilitatea de absorbție, rămîne valabilă, adică

$$A_{ik}(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{g_k}{g_i}B_{ki}(\nu). \tag{5.113}$$

Dat fiind că lărgimea $\Delta\nu$ a liniilor spectrale este totdeauna mică în comparație cu frecvența $\nu\left(\frac{\Delta\nu}{\nu} \ll 1\right)$ chiar pentru linii largi, mărimea ν^3 poate fi considerată constantă și înlocuită prin valoarea ν_0^3 a cubului frecvenței corespunzătoare centrului liniei. Scriind (5.113) în conformitate cu (5.111) și (5.112) sub forma

$$A_{ik}(\nu_0)\varphi_A(\nu) = \frac{8\pi h\nu_0^3}{c^3}\frac{g_k}{g_i}B_{ik}(\nu_0)\varphi_B(\nu) \tag{5.114}$$

și ținînd seama de faptul că

$$A_{ik}(\nu_0) = \frac{8\pi h\nu_0^3}{c^3}\frac{g_k}{g_i}B_{ik}(\nu_0), \tag{5.115}$$

obținem

$$\varphi_A(\nu) = \varphi_B(\nu), \tag{5.116}$$

adică conturul liniilor de emisie coincide cu cel al liniilor de absorbție. Raționamente similare sînt valabile și pentru puterile spectrale de emisie și de

absorbţie, cum şi pentru coeficienţii corespunzători, care diferă de probabilităţi prin factorul ν (abstracţie făcînd de factorii constanţi). Funcţia $\varphi(\nu)$ determină conturul liniei indiferent de mărimea care este luată în studiu. De aceea se poate vorbi de o distribuţie a intensităţilor în formă generală, scriind

$$I(\nu) = I(\nu_0)\varphi(\nu). \tag{5.117}$$

În cazul lărgirii naturale a liniei spectrale, funcţia $\varphi(\nu)$ se determină în conformitate cu (4.132) prin formula

$$\varphi(\nu) = \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \frac{1}{4\pi^2(\nu-\nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}, \tag{5.118}$$

unde γ este coeficientul de amortizare al oscilatorului, corespunzător tranziţiei în cauză.

Trebuie subliniat că coincidenţa conturului liniilor de absorbţie şi a liniilor de emisie spontană are loc atunci cînd se absoarbe o radiaţie avînd o intensitate constantă în limitele liniei. Dacă excitarea se face cu ajutorul unei linii înguste, a cărei lărgime este comparabilă cu lărgimea liniei de emisie spontană şi cu atît mai mult dacă linia excitatoare este mult mai îngustă decît această linie, coincidenţa nu are loc. O asemenea situaţie are loc în cazul emisiei de rezonanţă, excitată cu ajutorul unei linii înguste: linia de emisie este şi ea îngustă, conturul ei coincide cu conturul liniei absorbite şi diferă net de conturul liniei mult mai largi de emisie spontană [140].

În cazul bandelor largi, ν^3 din relaţia (5.113) nu mai poate fi considerat constant şi conturul bandei de absorbţie este diferit de conturul bandei de emisie din cauza modificării acestui factor în funcţie de $\nu - \nu_0$. Pentru a obţine din conturul bandei de emisie conturul bandei de absorbţie corespunzătoare, valorile $\varphi_A(\nu) = \frac{A_{ik}(\nu)}{A_{ik}(\nu_0)}$ trebuie împărţite, în conformitate cu (5.113), prin $(\nu/\nu_0)^3$. Funcţia $\varphi_A(\nu)\left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^3$ coincide cu funcţia $\varphi_B(\nu)$ din (5.112)*. O oarecare deosebire între contururi se obţine şi la trecerea de la probabilităţi la puteri, datorită înmulţirii cu factorul ν.

În afara mărimilor spectrale raportate la intervalul-unitate de frecvenţe, trecerea poate fi caracterizată şi prin mărimi integrale: probabilităţi de emisie şi absorbţie totale sau integrale.

$$A_{ik} = \int A_{ik}(\nu)\,d\nu, \quad B_{ik} = \int B_{ik}(\nu)\,d\nu, \quad B_{ki} = \int B_{ki}(\nu)\,d\nu, \tag{5.119}$$

* Dacă se poate neglija deplasarea maximului funcţiei $\varphi_A(\nu)\left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^3$ în comparaţie cu maximul funcţiei $\varphi_A(\nu)$. În cazul în care această deplasare nu poate fi neglijată, scara trebuie astfel modificată, încît maximul funcţiei $\varphi_A(\nu)\left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^3$ să fie egal cu unitatea, ca şi maximul funcţiei $\varphi_A(\nu)$.

cum şi folosind puterile de emisie şi de absorbţie totale sau integrale

$$U_{ik}^{(sp)} = \int U_\nu^{(sp)}\,d\nu, \quad U_{ik}^{(fort)} = \int U_\nu^{(fort)}\,d\nu, \quad U_{ik}^{(abs)} = \int U_\nu^{(abs)}\,d\nu. \tag{5.120}$$

Expresii analoge se poate scrie şi pentru puterile de emisie şi de absorbţie, pentru coeficienţii de emisie şi de absorbţie cum şi pentru tăriile, oscilatorilor (vezi (5.102)). În conformitate cu formula generală (5.109) obţinem

$$F = \int F(\nu)\,d\nu = F(\nu_0)\int \varphi_F(\nu)\,d\nu, \tag{5.121}$$

adică valoarea maximă a funcţiei

$$F(\nu_0) = \frac{F}{\int \varphi_F(\nu)\,d\nu}. \tag{5.122}$$

Pentru probabilitatea de emisie spontană vom găsi formula

$$A_{ik}(\nu) = \frac{A_{ik}}{\int \varphi_A(\nu)\,d\nu}, \tag{5.123}$$

care exprimă valoarea maximă a probabilităţii spectrale prin probabilitatea totală a tranziţiei.

Integrala $\Delta\nu' = \int \varphi_F(\nu)\,d\nu$ din (5.121) şi (5.122) este de ordinul de mărime al lui $\Delta\nu$, unde $\Delta\nu$ este lărgimea liniei sau a bandei (vezi fig. 5.8); deoarece $\varphi(\nu_0) = 1$, suprafaţa curbei este de ordinul de mărime al lui $\Delta\nu.1$. Prin urmare,

$$F = F(\nu_0)\,\Delta\nu', \tag{5.124}$$

unde $\Delta\nu' = \int \varphi_F(\nu)\,d\nu$ este de ordinul de mărime al lărgimii $\Delta\nu$ a liniei, în particular

$$A_{ik} = A_{ik}(\nu_0)\,\Delta\nu'. \tag{5.125}$$

În mod analog,

$$B_{ki} = B_{ki}(\nu_0)\,\Delta\nu'. \tag{5.126}$$

Este important faptul că probabilităţile totale pentru linii şi bande înguste pentru care $\nu \approx \nu_0$, ca şi probabilităţile spectrale $A_{ik}(\nu)$ şi $B_{ki}(\nu)$, sînt legate prin relaţia

$$\frac{A_{ik}}{B_{ki}} = \frac{A_{ik}(\nu)}{B_{ki}(\nu)} = \frac{8\pi h\nu_0^3}{c^3}\frac{g_k}{g_i}. \tag{5.127}$$

Menţionăm că la deducerea formulei lui Planck (vezi p.156), relaţia (5.52) se poate scrie, în cazul unui ρ_ν egal cu densitatea spectrală de radiaţie, atît pentru probabilităţile spectrale,

cît și pentru probabilitățile totale, proporționale cu primele. De asemenea, scriind relația (5.52) pentru valorile maxime ale probabilităților

$$[n_k B_{ki}(v_0) - n_i B_{ik}(\nu_0)]\rho_\nu = n_i A_{ik}(\nu_0), \tag{5.128}$$

o putem înmulți cu $\Delta\nu'$. Atunci, în conformitate cu (5.125),

$$[n_k B_{ki}(\nu_0) - n_i B_{ik}(\nu_0)]\rho_\nu \Delta\nu' = n_i A_{ik}, \tag{5.129}$$

unde $\rho_\nu \Delta\nu'$ este densitatea de energie radiantă în intervalul $\Delta\nu'$, iar $B_{ki}(\nu_0)$ și $B_{ik}(\nu_0)$ sînt valorile maxime ale probabilităților spectrale de absorbție, în timp ce A_{ik}, probabilitatea totală de emisie spontană, este legată de timpul de viață. Pentru un $\Delta\nu'$ se poate vorbi despre $\rho_\nu \Delta\nu'$ ca despre o densitate de radiație de frecvență ν_0.

Trebuie subliniat că toate formulele prezentate în capitolulul 4 cu privire la probabilitățile tranzițiilor de dipol, magnetice și de cvadripol, conform cărora acestea se exprimă prin intermediul momentelor tranzițiilor corespunzătoare, se referă la probabilități totale. Pentru găsirea probabilităților spectrale raportate la intervalul-unitate de frecvențe, trebuie cunoscut conturul $\varphi(\nu)$ al liniei sau bandei, și atunci, în conformitate cu (5.109) și (5.122),

$$F(\nu) = F(\nu_0)\,\varphi_F(\nu) = \frac{F}{\int \varphi_F(\nu)\,d\nu}\,\varphi_F(\nu). \tag{5.130}$$

Pentru lărgirea naturală a liniilor spectrale în cazul emisiei spontane, obținem, în conformitate cu (5.130) și (5.118),

$$A_{ik}(\nu) = A_{ik}(\nu_0)\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \frac{1}{4\pi^2(\nu-\nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} =$$

$$= \frac{A_{ik}}{\int \varphi(\nu)\,d\nu}\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \frac{1}{4\pi^2(\nu-\nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \tag{5.131}$$

Integrala care intervine în (5.131)* este egală cu

$$\int \varphi(\nu)\,d\nu = \frac{\gamma}{4}. \tag{5.132}$$

---

* Rezultatul (5.132) se obține la integrarea în raport cu variabila $\nu - \nu_0$ între limitele $-\infty$ și $+\infty$:

$$\int_0^\infty \varphi(\nu)\,d\nu = \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \int_{-\nu_0}^\infty \frac{d(\nu-\nu_0)}{4\pi^2(\nu-\nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \approx \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d(\nu-\nu_0)}{4\pi^2(\nu-\nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} =$$

$$= \left(\frac{\gamma}{4\pi}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dz}{z^2 + \left(\frac{\gamma}{4\pi}\right)^2} = \frac{\gamma}{4}.$$

Acest lucru este perfect îndreptățit atunci cînd funcția $\varphi(\nu)$ descrește suficient de rapid o dată cu creșterea lui $(\nu - \nu_0)^2$. Situația are loc în cazul liniilor spectrale; în cazul lor, totdeauna $\gamma \ll \nu_0$ și funcția $\varphi(\nu)$ devine infinit mică cu mult înainte de momentul cînd $\nu - \nu_0$ devine comparabil cu $-\nu_0$.

După substituție obținem formula

$$A_{ik}(\nu) = A_{ik}\gamma \frac{1}{4\pi^2(\nu-\nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}, \tag{5.133}$$

care exprimă probabilitatea spectrală de emisie prin intermediul probabilității integrale.

Pentru probabilitatea spectrală de absorbție se obține un contur care coincide cu (5.133):

$$B_{ki}(\nu) = B_{ki}\gamma \frac{1}{4\pi(\nu-\nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \tag{5.134}$$

În conformitate cu (4.146), γ din (5.131) și (5.133) este egal cu suma lărgimilor naturale γ_i și γ_j ale nivelelor ce se combină. Amintim că, în cazul considerat al lărgirii naturale, valoarea $|\nu - \nu_0|$ pentru care $F(\nu)$ se micșorează de două ori față de $F(\nu_0)$ este $\frac{\gamma}{4\pi}$, iar lărgimea liniei

$$\Delta\nu = 2|\nu - \nu_0| = \frac{\gamma}{2\pi}$$

(vezi p. 129 și fig. 4.6). În felul acesta, mărimea $\Delta\nu'$ a integralei (5.132) este egală cu $\frac{\pi}{2}\Delta\nu$, adică este de ordinul de mărime al lui $\Delta\nu$, în conformitate cu evaluarea aproximativă făcută la pagina 179.

În paragraful următor vom analiza problema privind conturul liniilor spectrale cu ocazia lărgirii lor, condiționată de agitația termică și de diversele interacțiuni dintre particule. Nu vom discuta aici problema conturului bandelor de emisie și de absorbție largi și vom reveni asupra lor în capitolul 27, consacrat spectrelor electronice ale moleculelor poliatomice.

Vom face o observație cu privire la cea mai rațională alegere a mărimilor care caracterizează conturul bandelor largi din punctul de vedere al legăturii dintre această mărime și momentele tranziției, adică cu elementele de matrice care determină valorile absolute ale probabilităților totale.

În cazul radiației de dipol, probabilitatea de absorbție se exprimă, conform cu (4.46), doar prin momentul de dipol al tranziției și nu depinde de frecvență, în timp ce probabilitatea de tranziție spontană A_{ik} este proporțională, conform cu (4.45), și cu ν^3. De aceea în cazul bandelor largi este rațional să se pornească de la probabilitatea B_{ki}. Același lucru este valabil și pentru radiația magnetică. Pentru radiația de cvadripol, B_{ki} însuși este proporțional cu ν^2 (vezi (4.79) și (4.8)), și de aceea, pentru caracterizarea conturului, cel mai indicat este să se pornească de la funcția $\frac{B_{ki}(\nu)}{\nu^2}$.

§ 5.6. LĂRGIREA LINIILOR SPECTRALE CONDIȚIONATĂ DE AGITAȚIA TERMICĂ ȘI DE INTERACȚIUNILE DINTRE PARTICULE

Vom caracteriza contururile liniilor spectrale ce se obțin cu ocazia lărgirii lor prin distribuția intensităților (5.117) comună pentru absorbție și emisie și pe care o vom scrie sub forma

$$\frac{I(\nu)}{I(\nu_0)} = \varphi(\nu). \tag{5.135}$$

În cazul lărgirii naturale analizate mai sus, această funcție este egală, conform cu (5.118), cu

$$\varphi_{nat}(\nu) = \frac{1}{\left(\frac{4\pi}{\gamma}\right)^2(\nu - \nu_0)^2 + 1}. \tag{5.136}$$

Ea descrește o dată cu creșterea lui $|\nu - \nu_0|$, dînd un contur simetric față de $\nu = \nu_0$ și care se caracterizează prin lărgimea $\Delta\nu = 2|\nu - \nu_0| = \frac{\gamma}{2\pi}$. Pentru valori mari ale lui $|\nu - \nu_0|$ pentru care $(\nu - \nu_0)^2 \gg \left(\frac{\gamma}{4\pi}\right)^2$, funcția $\varphi(\nu)$ scade invers proporțional cu $(\nu - \nu_0)^2$. Dacă $\nu - \nu_0$ se exprimă în unități $\frac{\gamma}{4\pi}$ și notăm prin δ mărimea $\frac{\nu - \nu_0}{\gamma/4\pi}$, atunci (5.136) se scrie sub forma

$$\varphi_{nat}(\delta) = \frac{1}{1 + \delta^2}; \tag{5.137}$$

ea capătă următoarele valori:

δ	0,5	1	2	3	4	6	8	10	15	20
$\varphi_{nat}(\delta)$	0,80	0,50	0,20	0,10	0,059	0,027	0,0154	0,0099	0,0044	0,0025

(5.138)

Așa cum am văzut în § 4.5, lărgimea naturală a liniilor spectrale este foarte mică. De regulă însă, liniile spectrale au o lărgime mult mai mare. Cauzele unei asemenea lărgiri sînt agitația termică și interacțiunile dintre particule, adică factorii care depind de condițiile în care se găsește atomul sau molecula considerată.

Agitația termică conduce la o lărgire a liniilor spectrale legată de efectul Doppler, adică de variația frecvenței luminii emise sau absorbită de particulă în funcție de viteza mișcării de translație a particulei.

După cum se știe, cînd particula se mișcă cu viteza v care formează un unghi ϑ cu direcția z de propagare a radiației (vezi fig. 5.9), modificarea frecvenței datorită *efectului Doppler* este

$$\nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{v}{c} \cos\vartheta = \nu_0 \frac{v_z}{c}, \tag{5.139}$$

unde ν_0 este frecvența radiației emise sau absorbite de o particulă imobilă, iar $v \cdot \cos\vartheta = v_z$ proiecția vitezei pe direcția z. Datorită faptului că particulele se mișcă în direcții diferite și cu viteze diferite, în locul unei singure frecvențe ν_0 se obține un ansamblu de frecvențe într-un anumit interval, adică linia spectrală se lărgește: se obține *o lărgire doppleriană* a liniei spectrale.

În cazul existenței echilibrului termic, distribuția particulelor după viteze este determinată de legea lui Maxwell, a cărei luare în considerare conduce la următorul contur al liniei:

$$\frac{I(\nu)}{I(\nu_0)} = \varphi_{Doppl}(\nu) = e^{-\beta(\nu-\nu_0)^2}, \tag{5.140}$$

unde

$$\beta = \frac{Mc^2}{2kT}\frac{1}{\nu_0^2} \tag{5.141}$$

(M fiind masa particulei).

În felul acesta, spre marginile liniei intensitatea descrește după o lege exponențială. Lărgimea $\Delta\nu$ a liniei se determină din condiția $e^{-\beta(\nu-\nu_0)^2} = \frac{1}{2}$ ceea ce dă $\beta(\nu - \nu_0)^2 = \ln 2$, de unde

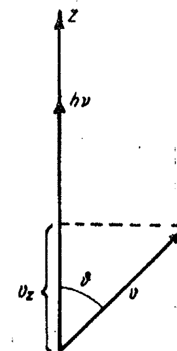


Fig. 5.9. — Schemă pentru efectul Doppler.

$$\Delta\nu = 2|\nu - \nu_0| = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\beta}} = 2\nu_0\sqrt{\frac{2kT}{Mc^2}\ln 2}. \tag{5.142}$$

În comparație cu conturul natural (5.136), în cazul conturului dopplerian (5.140) descreșterea intensității spre extremități pentru aceeași semilărgime se face mult mai rapid. Dacă notăm $\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\sqrt{\ln 2/\beta}}$, atunci (5.140) se va scrie sub forma

$$\varphi_{Doppl}(\delta) = e^{-\delta^2 \ln 2}; \tag{5.143}$$

$\varphi_{Doppl}(\delta)$ ia următoarele valori:

δ	0,5	1	2	3
$\varphi_{Doppl}(\delta)$	0,84	0,50	0,063	0,0020

(5.144)

Formula (5.140) pentru lărgirea liniilor prin efectul Doppler se deduce în felul următor. Distribuția maxwelliană a particulelor după componenta v_z a vitezei este de forma

$$dn_{v_z} = A e^{-\frac{1}{2}\frac{Mv_z^2}{kT}} dv_z, \tag{5.145}$$

unde dn_{v_z} este numărul de particule din numărul total n de particule, ale căror viteze, la o temperatură dată T, sînt cuprinse între v_z și $v_z + dv_z$, iar A este o constantă. În conformitate cu (5.139),

$$dn_{v_z} = A\frac{c}{\nu_0} e^{-\frac{1}{2}\frac{Mc^2}{kT}\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\nu_0^2}} d(\nu - \nu_0). \tag{5.146}$$

Acesta este numărul de particule care cu ocazia unei tranziții date pot emite sau absorbi o frecvență cuprinsă între ν și $\nu + d\nu$. Intensitatea spectrală $I(\nu)$ înmulțită cu $d\nu = d(\nu - \nu_0)$ este proporțională cu acest număr. Prin urmare,

$$I(\nu) \sim e^{-\frac{1}{2}\frac{Mc^2}{kT}\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\nu_0^2}} \tag{5.147}$$

și, dat fiind că pentru $\nu = \nu_0$ exponențiala este egală cu unitatea, ajungem la (5.140).

În conformitate cu (5.142), lărgimea doppleriană este direct proporțională cu rădăcina pătrată a temperaturii absolute T și invers proporțională cu masa M a particulei. Dacă în locul masei particulei introducem greutatea moleculară $\mu = NM$, unde N este numărul lui Avogadro și facem apel la valorile numerice ale constantelor, obținem următoarea formulă pentru lărgimea liniei condiționată de efectul Doppler:

$$\Delta\nu = \nu_0 \frac{2}{c}\sqrt{2kN \ln 2}\sqrt{\frac{T}{\mu}} = 0{,}71 \cdot 10^{-6}\, \nu_0 \sqrt{\frac{T}{\mu}}\ \text{s}^{-1}, \tag{5.148}$$

sau, în numere de undă,

$$\frac{\Delta\nu}{c} = 0{,}71 \cdot 10^{-6}\, \frac{\nu_0}{c}\sqrt{\frac{T}{\mu}}\ \text{cm}^{-1}. \tag{5.149}$$

La temperaturi obișnuite, lărgimea doppleriană depășește considerabil pe cea naturală. Drept exemplu putem da unele date privitoare la liniile D ale sodiului. La temperatura $T = 300°K$ obținem ($\mu = 23$)

$$\left(\frac{\Delta\nu}{c}\right)_{Na} = 0{,}044\ \text{cm}^{-1}, \tag{5.150}$$

adică aproximativ 1/20 cm^{-1}. Lărgimea naturală pentru liniile D, al căror timp de viață este $\tau = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$ s, reprezintă, în conformitate cu formula (4.125),

$$\frac{\Delta\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c\tau} = 0{,}00033\ \text{cm}^{-1}, \tag{5.151}$$

adică este de aproximativ 100 de ori mai mică.

Lărgirea doppleriană joacă un rol fundamental în cazul gazelor suficient de rarefiate, cînd numărul ciocnirilor este mic și lărgirea ca urmare a interacțiunii dintre particule, pe care o vom analiza mai jos, nu este esențială. Asemenea condiții sînt realizate, de regulă, în lămpi, de exemplu în lămpi cu vapori de mercur utilizate la studiul emisiei de rezonanță. Pentru a micșora lărgimea doppleriană, izvoarele de lumină și vasele absorbante se răcesc; cu această ocazie, în conformitate cu (5.148), lărgimea se micșorează ca $\sqrt{T}$.

În cazul atomilor ușori, așa cum rezultă din proporționalitatea dintre lărgimea doppleriană și $\sqrt{T}$, prima este deosebit de mare. Pentru atomul de hidrogen ($\mu = 1$), ea este de $\sqrt{200} \approx 14$ ori mai mare decît pentru atomul de mercur ($\mu = 200$).

Este esențial faptul că deplasarea prin efect Doppler a frecvenței depinde de unghiul ϑ dintre direcția de propagare a radiației și direcția de mișcare a particulei și devine nulă atunci cînd cele două direcții sînt perpendiculare*. De aceea, în cazul unui fascicul molecular, cînd acesta este observat după o direcție perpendiculară față de direcția de mișcare a particulelor deplasarea doppleriană nu se observă și lărgimea liniilor se reduce în mod corespunzător la lărgimea naturală.

Trebuie subliniat de asemenea că, și atunci cînd lărgimea doppleriană depășește considerabil lărgimea naturală, intensitatea în limitele liniei pentru valori suficient de mari ale diferenței $\nu - \nu_0$ (în *aripile liniei*) este determinată de lărgirea naturală, deoarece, o dată cu creșterea diferenței $|\nu - \nu_0|$, funcția (5.137) scade mult mai lent decît funcția (5.143). Această împrejurare trebuie luată numaidecît în considerare în cazul așa-zisului fenomen de inversare a liniilor spectrale în izvoarele de lumină, caz în care centrul liniilor de emisie, mai ales al celor de rezonanță, este puternic absorbit, iar aripile liniilor, mai puțin intense și absorbite mult mai puțin, joacă un rol fundamental. Luarea în considerare a efectelor legate de aripile liniilor este foarte importantă la studiul radiației de rezonanță (vezi [22]).

Lărgirea prin efect Doppler a liniilor spectrale are loc atît în cazul atomilor, cît și în cazul moleculelor. Afară de aceasta, pentru ultimele nu numai mișcarea de translație a moleculelor, ci și mișcarea de rotație poate conduce la o lărgire a liniilor (vezi [234]).

O mare importanță are lărgirea liniilor spectrale legată de interacțiunea dintre particule. Cu excepția cazului unui gaz suficient de rarefiat, tocmai acesta este factorul hotărîtor care determină lărgirea liniilor spectrale. După tipul de particule care interacționează și după condițiile în care se găsesc acestea, se pot observa diverse efecte de lărgire, cărora le sînt consacrate numeroase cercetări experimentale și teoretice (vezi, de exemplu, lucrările de sinteză [24] — [26]).

În cazul ciocnirilor neelastice, caz în care particula trece neradiativ pe un alt nivel de energie, acțiunea ciocnirilor se reduce la scurtarea timpului de viață τ al stării excitate, așa cum am văzut în § 4.2 (formula (4.24)). În mod corespunzător, lărgimea nivelului nu se determină cu ajutorul mărimii $\gamma_i = A_i = \frac{1}{\tau_i}$, ci cu ajutorul mărimii $\gamma_i' = A_i + C_i = \frac{1}{\tau_i'}$, iar conturul liniei este dat de formula (5.118) sau (5.136), în care s-a înlocuit $\gamma = \gamma_i + \gamma_j$ prin $\gamma' = \gamma_i' + \gamma_k'$; linia se lărgește în raportul γ'/γ.

În cazul ciocnirilor elastice, cînd după ciocnire atomul își păstrează energia sa internă, nivelele de energie, ca urmare a interacțiunii dintre particule, se lărgesc și ele. Tratarea teoretică a acestei lărgiri întîmpină dificultăți considerabile din cauza complexității proceselor de interacțiune, procese care variază în timp în cursul ciocnirii. Apare necesitatea de a se folosi metode aproximative pentru rezolvarea problemei. Există două teorii de bază privind lărgirea liniilor spectrale: teoria șocurilor și teoria statistică. Ambele teorii se completează reciproc și corespund la două cazuri-limită de

* Efectul Doppler transversal $\left(\text{pentru } \vartheta = \frac{\pi}{2}\right)$ există și el, însă este foarte slab; el este de ordinul de mărime $\left(\frac{v}{c}\right)^2$, în timp ce efectul Doppler obișnuit este de ordinul a $\frac{v}{c}$.

interacțiune cu ocazia ciocnirilor: ciocnire instantanee (teoria șocurilor) și ciocnire cvasistatică (teoria statistică).

Conform teoriei șocurilor, particula reprezintă din punct de vedere clasic un oscilator care vibrează cu frecvența ν_0 și, cu ocazia ciocnirii cu o altă particulă, se produce o variație în salt a fazei vibrațiilor. Se obțin vibrații independente cu frecvența ν_0 în intervalul de timp $\tau_{cioc\text{n}}$ dintre ciocniri, și radiația în acest interval de timp se produce și ea în mod independent *. Timpului de emisie τ_{ciocn} îi corespunde, în locul frecvenței bine determinată ν_0 ce se obține în cazul unei durate infinit mari a oscilațiilor, un interval de frecvențe $\Delta\nu$ de ordinul a $1/2\pi\tau_{ciocn}$, analog cazului unei oscilații amortizate (vezi p. 128), cînd în locul unei singure frecvențe ν_0 se obțin frecvențe cuprinse în intervalul $\Delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi}$, unde γ este constanta de amortizare $\left(\text{iar } \tau = \frac{1}{\gamma}\text{, vezi de exemplu (4.90), adică } \Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}\right)$. Ca și în cazul lărgirii naturale, în cazul lărgirii condiționate de ciocniri neelastice conturul liniilor este dat de formula (5.118) sau (5.136), unde $\gamma = \frac{1}{\tau_{ciocn}}$. Linia se lărgește cu atît mai mult, cu cît timpul de viață dintre ciocniri este mai mic.

Teoria pe baza mecanicii cuantice, în aceeași aproximație, adică în cazul unui timp de interacțiune foarte mic a particulelor ce se ciocnesc (tocmai în acest caz se poate admite din punct de vedere clasic că are loc variația bruscă a fazei oscilațiilor), conduce la un rezultat similar. Avem încă un exemplu de corespondență între teoria clasică și cea cuantică.

Din cauză că timpul dintre ciocniri poate fi foarte mic, lărgirea poate atinge valori considerabile. De exemplu, pentru un timp de viață dintre ciocniri $\tau = 10^{-11}$ s, se poate obține

$$\frac{1}{2\pi\tau} \approx \frac{1}{6 \cdot 10^{-11}} \approx 2 \cdot 10^{10}\,\text{s}^{-1} \approx 1\ \text{cm}^{-1},$$

ceea ce în domeniul vizibil al spectrului dă o lărgire a liniilor de ordinul zecimilor de ångström.

Timpul dintre ciocniri este o mărime inversă cu numărul N al ciocnirilor unei particule date în unitatea de timp și care este

$$N = nv\sigma, \tag{5.152}$$

unde v este viteza particulei, n numărul de particule din unitatea de volum, iar σ secțiunea transversală a particulelor.

Trebuie însă avut în vedere că σ nu este secțiunea transversală obișnuită care intervine în formulele teoriei cinetice a gazelor (secțiunea gazocinetică). Aceasta este o secțiune efectivă, căreia îi corespund variații în salt ale fazei (ca urmare a ciocnirii) cu valori comparabile cu 2π.

* Se obțin trenuri de undă necoerente, care nu interferă între ele.

Pentru găsirea valorilor σ este necesar un calcul special. Ele depind de caracterul interacțiunilor dintre particule, în particular de faptul dacă particulele au sau nu sarcină electrică, cum și de viteza particulelor.

Ipoteza teoriei șocurilor cu privire la durata mică a ciocnirilor este valabilă în cazul unei viteze relative mari a particulelor care se ciocnesc cînd durata șocului este mică, așa că din punct de vedere clasic avem de-a face cu o variație instantanee a fazei oscilațiilor, iar din punctul de vedere al mecanicii cuantice o interacțiune puternică în cursul unui interval de timp foarte scurt. Condițiile de aplicabilitate ale teoriei șocurilor sînt practic aproape totdeauna îndeplinite în cazul ciocnirilor dintre particule grele și electroni; ultimii, din cauza micimii masei lor, se mișcă pentru aceeași energie cinetică cu viteze mult mai mari. De aceea lărgirea liniilor spectrale ca urmare a ciocnirilor cu electronii este descrisă corect de teoria șocurilor și experimental se obține un contur al liniilor spectrale caracteristic pentru teoria șocurilor.

Dimpotrivă, în cazul unor durate mari ale ciocnirilor dintre particule grele care se mișcă cu viteze relativ mici, teoria șocurilor poate fi cu totul inaplicabilă, și atunci interacțiunea trebuie considerată din punctul de vedere cvasistatic, adică aplicînd teoria statistică. Ideea de bază a acesteia este următoarea. Particula considerată interacționează cu particulele înconjurătoare, distribuite în jurul ei după o anumită lege statistică. Ca urmare a acestor interacțiuni se modifică frecvențele ν ale oscilațiilor (din punct de vedere clasic) și pozițiile nivelelor de energie E_i din punctul de vedere cuantic; drept rezultat, în locul unor valori bine determinate ale lui ν sau E_i se obțin valori situate într-un anumit interval $\Delta\nu$ sau ΔE_i. Cu cît densitatea substanței este mai mare, cu atît mai aproape se găsesc alte particule față de particula dată și cu atît mai mari sînt $\Delta\nu$ sau ΔE_i. Cu această ocazie se consideră interacțiunea particulelor imobile, iar mișcarea lor se ia în considerare doar mediindu-se interacțiunea după diversele poziții posibile ale particulelor.

Dat fiind că forțele de interacțiune dintre particule sînt, de regulă, de natură electrică (forțele de interacțiune magnetică joacă, de regulă, un rol neînsemnat), problema variației lui ΔE_i în poziția nivelelor de energie este, în fond, o problemă de efect Stark sub acțiunea cîmpurilor electrice moleculare în care se găsește particula considerată. Să ne limităm deocamdată la această observație; vom reveni în capitolul 15 la problemele de teorie statistică privind lărgirea liniilor spectrale. Vom menționa doar că lărgirea depinde în mare măsură de caracterul interacțiunii particulelor și este diferită pentru particule încărcate, pentru particule care au un moment de dipol și pentru particule care nu-l au. În ultimul caz, lărgirea depinde de polarizabilitatea lor.

Interacțiunea poate avea loc atît între particule diferite, cît și între particule de același tip. În ultimul caz, în afară de interacțiunea de tipul efectului Stark este posibilă și interacțiunea de tipul rezonanței, în cazul

particulelor identice aflate în aceleași stări. În acest caz se poate produce nu numai lărgirea liniilor spectrale ca urmare a interacțiunii, ci și îngustarea lor [232].

Este necesar să menționăm că atunci cînd lărgirea datorită ciocnirilor joacă un rol esențial, adică în cazul unor intervale de timp suficient de mici între ciocniri, lărgirea prin efect Doppler trebuie luată în considerare concomitent cu lărgirea ca urmare a ciocnirilor, deoarece viteza de mișcare a particulelor nu se mai poate considera constantă, așa cum s-a făcut cu ocazia expunerii teoriei lărgirii liniilor prin efect Doppler (vezi [234]).

Partea a II-a

SPECTROSCOPIA ATOMICĂ

6

Nivelele de energie și spectrele atomului de hidrogen și ale ionilor hidrogenoizi



§ 6.1. NUMERELE CUANTICE ALE UNUI ATOM CU UN SINGUR ELECTRON ȘI GRADUL DE DEGENERESCENȚĂ AL NIVELELOR ACESTUIA

Studiul spectrelor atomice începe totdeauna cu analiza spectrului atomului de hidrogen. Acest spectru este cel mai simplu spectru atomic, fapt condiționat de simplitatea structurii atomului de hidrogen, format dintr-un proton cu sarcina $+e$ și un electron cu sarcina $-e$, prin urmare *un sistem monoelectronic*. Sistematica spectrelor unor atomi și ioni mai complicați, formați din nucleu și din doi sau mai mulți electroni, se bazează pe considerarea aproximativă a unui sistem polielectronic, pornindu-se însă de la proprietățile sistemului monoelectronic. De aceea analiza *spectrului monoelectronic* al atomului de hidrogen este importantă nu numai ca atare, dar și pentru întreaga spectroscopie atomică.

Nivele de energie și spectre analoge nivelelor de energie și spectrului atomului de hidrogen prezintă toți ionii He^+, Li^{++}, Be^{+++} ș. a. m. d. formați din nucleu și dintr-un singur electron. De aceea analiza noastră se va referi și la acestea. În mod corespunzător vom considera sarcina nucleului egală cu $+Ze$, unde $Z = 1$ pentru H, $Z = 2$ pentru He^+, $Z = 3$ pentru Li^{++} ș. a. m. d. și spunînd *atom monoelectronic* vom înțelege atomul neutru de hidrogen și atomii ionizați cu un singur electron, *ionii hidrogenoizi*. Împreună cu atomul de hidrogen, ei alcătuiesc *un șir izoelectronic* — o serie de atomi cu un același număr de electroni. Notînd, așa cum se obișnuiește în spectroscopie, termenii consecutivi ai șirului cu cifrele romane I, II, III, IV, ... *, obținem cel mai simplu șir izoelectronic :

$$\text{H I, He II, Li III, Be IV, } \ldots \qquad (6.1)$$

format din atomi cu un singur electron și avînd proprietăți care se schimbă într-un anumit mod. Atomul de hidrogen reprezintă primul termen al acestui șir.

Sisteme hidrogenoide sînt, de asemenea, toate sistemele microscopice formate din două particule cu sarcini de semne contrare. Asemenea sisteme sînt *mezoatomii*, formați dintr-un nucleu

* Menționăm că valoarea cifrei este cu o unitate mai mare decît gradul de ionizare.

pozitiv şi un mezon negativ* şi *pozitroniul*, sistem format dintr-un electron şi un pozitron. Aceste sisteme se deosebesc de atomul de hidrogen şi de ionii hidrogenoizi prin masa redusă (în legătură cu masa redusă şi rolul ei vezi mai jos, § 6.2, p. 196); nivelele de energie şi spectrele lor sînt de asemenea analoge cu nivelele de energie şi cu spectrul atomului de hidrogen, deosebindu-se doar printr-o altă scară pentru energii şi frecvenţe.

Starea atomului cu un singur electron se caracterizează, dacă nu se ţine seama de interacţiunea magnetică dintre momentele orbital şi de spin ale electronului — interacţiunea spin-orbită (despre luarea în considerare a acesteia vezi § 6.5, p. 219), *prin patru numere cuantice*, care determină valorile a patru mărimi E, $M_p^{(orb)}$, $M_{pz}^{(orb)}$, $M_{pz}^{(spin)}$ (vezi § 2.2, p. 50). Aceste numere cuantice sînt următoarele:

1. *Numărul cuantic principal n*, care poate lua valori întregi

$$n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \tag{6.2}$$

şi determină energia stării staţionare după formula lui Bohr (vezi mai jos formula (6.13)**).

2. *Numărul cuantic azimutal* (*sau orbital*) l, care determină valoarea pătratului momentului mecanic orbital $\mathbf{M}_p^{(orb)2} = \hbar^2\,\mathbf{l}^2$ după formula $\mathbf{M}_p^{(orb)2} = \hbar^2 l\,(l+1)$ (vezi tabela 2.1., p. 55) şi care pentru un n dat capătă valorile întregi

$$l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ n-1, \tag{6.3}$$

adică n valori. Stările corespunzătoare valorilor consecutive ale lui l se obişnuieşte să fie notate cu literele

$$\begin{matrix} l = 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 & 13 & 14 \\ s & p & d & f & g & h & i & k & l & m & n & o & q & r & t \end{matrix} \tag{6.4}$$

şi denumite în mod corespunzător stări *s*, stări *p* ş.a.m.d. Notarea primelor patru stări se datoreşte unor motive istorice (cu ocazia studiului seriilor spectrale ale metalelor alcaline, vezi § 8.2, p. 262); începînd cu $l = 4$, se folosesc literele consecutive din alfabetul latin.

3. *Numărul cuantic magnetic orbital* m_l, care determină valoarea proiecţiei $M_{pz}^{(orb)} = \hbar\, l_z$ a momentului orbital $\mathbf{M}_p^{(orb)}$ după formula $M_{pz}^{(orb)} = \hbar m_l$ şi care pentru un l dat capătă valorile întregi

$$m_l = l,\ l-1,\ \ldots\ -l, \tag{6.5}$$

adică $2\,l+1$ valori.

4. *Numărul cuantic magnetic de spin* m_s, care determină valoarea proiecţiei $M_{pz}^{(spin)} = \hbar s_z$ a momentului de spin $\mathbf{M}_p^{(spin)}$ după formula $M_{pz}^{(spin)} = \hbar m_s$ şi care poate lua două valori semiîntregi

$$m_s = \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}. \tag{6.6}$$

* Aceştia sînt mezoatomii cu un singur mezon. În principiu sînt posibili şi mezoatomii polimezonici, care ar conţine doi sau mai mulţi mezoni.

** Pentru atomul de hidrogen, această formulă a fost dată în § 1.2 (formula (1.5)).

În felul acesta, caracterizarea unei stări electronice staţionare a atomului de hidrogen sau a unui ion hidrogenoid se face cu ajutorul ansamblului de patru numere cuantice

$$n,\ l,\ m_l,\ m_s. \tag{6.7}$$

Din punct de vedere intuitiv, l şi m_l determină mărimea şi orientarea (în raport cu o direcţie preferenţială aleasă arbitrar) momentul orbital $\mathbf{l}$, iar $\mathbf{m}_s$ determină orientarea (în raport cu aceeaşi direcţie) a momentului de spin $\mathbf{s}$ (egal în mărime cu 1/2, vezi p. 56). Vectorii $\mathbf{l}$ şi $\mathbf{s}$ se consideră independenţi.

În cazul în care nucleul atomului are un spin (vezi p. 51), în principiu este necesar să se introducă pentru caracterizarea completă a stărilor atomului cu un singur electron nu patru, ci cinci numere cuantice, însă în capitolul de faţă şi în cele următoare nu vom lua în considerare spinul nucleului, care condiţionează doar despicări foarte mici ale nivelelor electronice, *structura* lor *hiperfină* (vezi p. 39 şi amănunte în cap. 16).

O proprietate destul de importantă a atomului monoelectronic este degenerarea nivelelor lui de energie. În conformitate cu formula lui Bohr, energia atomului cu un singur electron depinde numai de n şi nu depinde de l, m_l şi m_s, adică există o degenerare în raport cu l, m_l şi m_s. Degenerarea în raport cu m_l şi m_s este legată de independenţa energiei atomului liber de orientarea momentului lui mecanic (datorită independenţei momentelor $\mathbf{l}$ şi $\mathbf{s}$, acest lucru este valabil pentru fiecare moment în parte), ceea ce are loc pentru orice atom liber, iar degenerarea în raport cu l este caracteristică tocmai pentru un atom cu un singur electron, în care electronul se mişcă în cîmpul coulombian al nucleului, într-un cîmp electric al cărui potenţial descreşte invers proporţional cu distanţa r dintre electron şi nucleu.

Aşa cum am văzut în capitolul 3, degenerarea nivelelor de energie este legată, de regulă, de proprietăţile de simetrie. Degenerarea în raport cu l pentru atomul de hidrogen, este legată de asemenea, aşa cum a arătat-o Fock [212], de simetrie. Dacă în ecuaţia undei pentru un atom cu un singur electron se introduc drept variabile independente, în locul coordonatelor electronului x, y, z, impulsurile lui p_x, p_y, p_z (în terminologia mecanicii cuantice aceasta corespunde trecerii la o altă reprezentare), atunci ecuaţia ce se obţine prezintă o simetrie cvadridimensională; tocmai aceasta conduce la o degenerare nu numai în raport cu m_l, dar şi în raport cu l.

Să găsim gradul de degenerescenţă al nivelelor de energie pentru un atom cu un singur electron, pornind de la caracterizarea stărilor lui cu ajutorul ansamblului (6.7) de numere cuantice. Gradul de degenerescenţă este determinat de numărul stărilor independente cu o energie dată (vezi § 2.1, p. 47).

Să analizăm mai întîi numărul stărilor independente pentru o valoare dată a numărului cuantic azimutal l.

În conformitate cu (6.5), pentru o valoare dată l avem $2l+1$ stări diferite, care se deosebesc prin valorile lui m_l; din punct de vedere intuitiv, vectorul $\mathbf{l}$ poate fi orientat în $2l+1$ moduri. Pentru l şi m_l daţi, sînt posibile două stări care să difere prin valorile lui m_s (vezi (6.6)); din punct de vedere intuitiv, vectorul $\mathbf{s}$ se orientează în două moduri (orientarea paralelă şi antiparalelă în raport cu direcţia preferenţială). În total, pentru un l dat

obţinem $2(2l+1)$ stări independente care se deosebesc prin perechile de valori m_l şi m_s, adică gradul de degenerescenţă în raport cu m_l şi m_s al nivelului de energie cu un l dat este

$$g_l = 2(2l+1). \tag{6.8}$$

Pentru valori consecutive ale lui l se obţine

$$\begin{array}{lllllllllll} l = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & \ldots \\ g_l = 2(2l+1) = & 2 & 6 & 10 & 14 & 18 & 22 & 26 & 30 & 34 & \ldots \end{array} \tag{6.9}$$

Pentru nivelele s, p, d şi f ($l = 0, 1, 2, 3$) avem stările independente date în tabela 6.1.; valorile lui m_l şi m_s pentru aceste stări ne vor fi necesare mai tîrziu.

Acum putem determina cu uşurinţă gradele de degenerescenţă ale nivelelor cu o valoare dată a numărului cuantic principal n dacă ţinem seama de faptul că în acest caz l capătă valori de la 0 pînă la $n-1$ (vezi (6.3)). Însumînd mărimile $g_l = 2(2l+1)$ de la 0 pînă la $n-1$, obţinem gradul de degenerescenţă

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} g_l = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2. \tag{6.10}$$

Pentru valorile consecutive ale lui n găsim

$$\left.\begin{array}{lr} n = 1 & 2 = 2\cdot 1^2 \\ n = 2 & 2+6 = 8 = 2\cdot 2^2 \\ n = 3 & 2+6+10 = 18 = 2\cdot 3^2 \\ n = 4 & 2+6+10+14 = 32 = 2\cdot 4^2 \\ n = 5 & 2+6+10+14+18 = 50 = 2\cdot 5^2 \end{array}\right\} \tag{6.11}$$

Numărul stărilor independente pentru un l dat, egal cu $2(2l+1)$, şi numărul stărilor independente pentru un n dat, egal cu $2n^2$, joacă un rol fundamental în teoria sistemului periodic al elementelor lui Mendeleev, expusă în capitolul 7.

Pe viitor vom utiliza notaţia unanim admisă a stărilor electronului cu n şi l daţi, conform căreia cifra indică valoarea lui n, iar litera următoare — s, p, d, f, ... — valoarea corespunzătoare a lui l. În felul acesta avem stările

$$\left.\begin{array}{lll} 1s & n = 1, & l = 0 \\ 2s,\ 2p & n = 2, & l = 0,\ 1 \\ 3s,\ 3p,\ 3d & n = 3, & l = 0,\ 1,\ 2 \\ 4s,\ 4p,\ 4d,\ 4f & n = 4, & l = 0,\ 1,\ 2,\ 3 \end{array}\right\} \tag{6.12}$$

Tabela 6.1

Numărul stărilor independente pentru diverse valori ale numărului cuantic azimutal

l	Denumirea stării cu un l dat	Numărul stărilor independente $g_l = 2(2l+1)$	Numerele cuantice ale stărilor independente pentru un l dat														
0	Starea s	2	$m_l =$	0	0												
			$m_s =$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$												
1	Starea p	6	$m_l =$	1	1	0	0	−1	−1								
			$m_s =$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$								
2	Starea d	10	$m_l =$	2	2	1	1	0	0	−1	−1	−2	−2				
			$m_s =$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$				
3	Starea f	14	$m_l =$	3	3	2	2	1	1	0	0	−1	−1	−2	−2	−3	−3
			$m_s =$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

§ 6.2. DEPENDENȚA SPECTRELOR ATOMILOR CU UN SINGUR ELECTRON DE SARCINA ȘI MASA NUCLEULUI

Formulele (1.5) pentru nivelele de energie și (1.8) pentru liniile spectrale ale atomului de hidrogen, studiate în § 1.2 și ilustrate în figura 1.2, reprezintă cazuri particulare ale formulelor generale pentru nivelele de energie și liniile spectrale ale atomilor cu un singur electron. Aceste formule au fost obținute pentru prima oară de către Bohr în 1913 pe baza modelelor teoriei lui, iar apoi deduse prin metoda consecventă a mecanicii cuantice a lui Schrödinger în 1926. Ele sînt de forma

$$E_{nZ} = -\frac{RZ^2}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots) \tag{6.13}$$

și

$$\nu = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \tag{6.14}$$

unde *constanta lui Rydberg* are valoarea

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\,\text{erg} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\,s^{-1} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}\,\text{cm}^{-1}, \tag{6.15}$$

iar

$$m = \frac{Mm_e}{M + m_e} = \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}} \tag{6.16}$$

este *masa redusă* a electronului și nucleului (m_e — masa electronului, M — masa nucleului). Prin introducerea masei reduse se ține seama de faptul că în atom se mișcă nu numai electronul, dar și nucleul (deși mult mai lent); mișcarea electronului și a nucleului se face în jurul centrului de greutate comun.

Expresia clasică (6.16) pentru masa redusă a sistemului format din două particule cu masele M și m_e se păstrează și în mecanica cuantică. Aceasta se datorește faptului că operatorul energiei („hamiltonianul $\hat{H}$") din mecanica cuantică este analog cu funcția clasică H a lui Hamilton, fapt în urma căruia mișcarea relativă a particulelor se separă de mișcarea centrului de greutate, ca și în mecanica clasică.

Nivelele de energie și frecvențele tranzițiilor pentru termenii unui șir izoelectronic (6.1) se deosebesc numai prin scară, care se amplifică proporțional cu RZ^2. Dat fiind că constanta lui Rydberg, în conformitate cu (6.16), variază doar foarte puțin cu masa nucleului $\left(\frac{m_e}{M} \ll 1\right)$, această scară este determinată de factorul Z^2, adică crește proporțional cu pătratul sarcinii nucleului. Pentru ionul de He^+ ea este de patru ori mai mare decît pentru

atomul de H, pentru ionul Li^{++} de nouă ori ș.a.m.d. În mod corespunzător se măresc energiile de ionizare, căpătînd valorile (în eV)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
13,595	54,403	122,419	217,657	340,127	489,84	666,83	871,12

Seriile spectrale pentru ionii hidrogenoizi sînt analoge cu seriile spectrale (1.9) ale atomului de H, însă sînt deplasate spre lungimile de undă mici. În particular pentru He^+, seriei Lyman (tranzițiile $n_1 = 1$, $n_2 = 2, 3, 4, 5, \ldots$, liniile L_α, L_β, L_γ, L_δ, ..., vezi fig. 1.2) îi corespund liniile 303,78, 256,31, 243,02 și 237,33 Å, cu o limită la 227,85 Å, și seriei Balmer ($n_1 = 2$, $n_2 = 3, 4, 5, 6, \ldots$, liniile H_α, H_β, H_γ, H_δ, ...) liniile 1 640,41, 1 215,13, 1 084, 94, 1 025,27 Å, ..., cu o limită la 911,40 Å.

Deși deosebirea dintre masa redusă m și masa electronului m_e este foarte mică, totuși este necesar să se țină seama de dependența lui m de masa nucleului M, determinată cu ajutorul formulei (6.16) (pe care cu o eroare foarte mică $\left(\frac{m_e}{M}\right)^2$ o putem înlocui prin formula $m = m_e\left(1 - \frac{m_e}{M}\right)$. Valorile constantei lui Rydberg se deosebesc întrucîtva atît pentru elemente diferite, cît și pentru izotopii aceluiași element.

Dacă notăm constanta lui Rydberg corespunzătoare unei mase infinit mari a nucleului (față de electron) prin R_∞, atunci constanta lui Rydberg pentru un nucleu cu masa M este

$$R = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}}. \tag{6.17}$$

Valoarea numerică a constantei lui Rydberg pentru o masă infinit de mare a nucleului este

$$R_\infty = 109\,737{,}309 \pm 0{,}012\ \text{cm}^{-1}, \tag{6.18}$$

în timp ce pentru atomul de hidrogen, în care protonul apare drept nucleu, ea este aproximativ cu 60 cm^{-1} mai mică,

$$R_H = 109\,677{,}576 \pm 0{,}012\ \text{cm}^{-1}. \tag{6.19}$$

Pentru toți ceilalți atomi cu un singur electron, constanta lui Rydberg este mai mică decît R_∞ și mai mare decît R_H. În particular pentru deuteriu, ea are valoarea

$$R_D = 109\,707{,}419 \pm 0{,}012\ \text{cm}^{-1}, \tag{6.20}$$

iar pentru heliu (He^4)

$$R_{He} = 109\,722{,}267 \pm 0{,}012\ \text{cm}^{-1}. \tag{6.21}$$

Putem observa că deosebirile nu sînt prea mari, de ordinul zecimilor de miimi, adică de ordinul sutimilor de procent. Aceste deosebiri sînt însă suficiente pentru a fi constatate și pentru a le măsura. De două ori în istoria

dezvoltării fizicii ele au jucat un rol esenţial: prima oară în 1913, cînd Bohr a reuşit să interpreteze unele serii spectrale atribuite hidrogenului ca fiind serii ale heliului ionizat, şi a doua oară în 1932, cînd, după existenţa unor sateliţi slabi ai liniilor din seria Balmer, a fost descoperit hidrogenul greu, deuteriul.

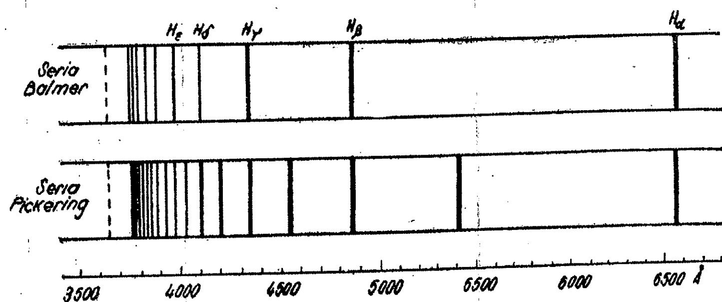


Fig. 6.1. — Comparaţie între seria Balmer şi seria Pickering.

Istoria descoperirii şi explicării seriilor heliului ionizat este foarte interesantă. În 1897 Pickering [168] a reuşit să observe în spectrele stelelor, în afară de seria Balmer, o nouă serie, ale cărei linii se exprimă cu ajutorul formulei

$$\nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right), \tag{6.22}$$

unde $m = 5/2, 3, 7/2, 4, \ldots$ Compararea acestei serii, care între timp a căpătat denumirea de serie Pickering, cu seria Balmer este dată în figura 6.1. Seria lui Pickering a fost interpretată de Rydberg ca aparţinînd şi ea hidrogenului; utilizînd o analogie, Rydberg a prezis existenţa şi a altor serii cu numere cuantice semiîntregi. Fowler a descoperit într-adevăr seria

$$\nu = R\left(\frac{1}{\left(\frac{3}{2}\right)^2} - \frac{1}{m^2}\right), \quad m = 2, \frac{5}{2}, 3, \ldots, \tag{6.23}$$

care şi ea a fost atribuită hidrogenului. Problema apartenenţei seriilor Pickering şi Fowler a fost rezolvată de către Bohr [175], [185]. Aceste serii aparţin heliului ionizat şi trebuie scrise sub forma

$$\text{seria Pickering} \quad \nu = 4R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \quad n_2 = 5, 6, 7, \ldots \tag{6.24}$$

şi

$$\text{seria Fowler} \quad \nu = 4R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \quad n_2 = 4, 5, 6, \ldots \tag{6.25}$$

Formulele de mai sus se obţin din (6.22) şi (6.23) prin înmulţirea numărătorului şi numitorului cu $4 = 2^2$, adică prin înlocuirea lui R prin $4R$, 2^2 prin $(2.2)^2 = 4^2$, $\left(\frac{3}{2}\right)^2$ prin $\left(\frac{3}{2}\cdot 2\right)^2 = 3^2$ şi m^2 prin $(2m)^2 = n_2^2$.

Dînd această interpretare, Bohr a demonstrat-o în mod convingător. În formulele (6.24) şi (6.25) trebuie să intervină constanta lui Rydberg pentru heliu R_{He} înmulţită cu 4 (adică cu $Z^2 = 2^2$, vezi (6.14)), care diferă de constanta lui Rydberg pentru hidrogen R_H (vezi (6.21) şi (6.19)). Pe baza datelor riguroase ale lui Fowler pentru lungimile de undă ale liniilor observate, Bohr a calculat raportul dintre $4R_{He}$ şi R_H. S-a constatat că acest raport are valoarea 4,0016, ceea ce coincide perfect cu raportul calculat teoretic, pe baza formulei (6.17):

$$\frac{4R_{He}}{4R_H} = \frac{4\left(1 + \dfrac{m_e}{M_H}\right)}{1 + \dfrac{m_e}{M_{He}}} \cong 4\left(1 + \frac{m_e}{M_H} - \frac{m_e}{M_{He}}\right) = 4{,}00163. \tag{6.26}$$

Apartenenţa seriilor Pickering şi Fowler la heliu a fost apoi dovedită şi experimental; ele au fost obţinute într-o descărcare cu heliu pur. Explicarea de către Bohr a seriilor Pickering şi Fowler a constituit un strălucit succes al teoriei lui (vezi p. 45).

Foarte interesantă este şi istoria descoperirii hidrogenului greu. După descoperirea în 1929 a izotopilor oxigenului O^{17} şi O^{18}, prezenţi în amestec în rapoartele $\sim \frac{1}{2\,500}$ şi $\sim \frac{1}{500}$ faţă de izotopul de bază O^{16}, s-a constatat o deosebire între masa hidrogenului rezultată din determinări chimice şi cea obţinută prin determinări fizice (cu ajutorul spectrografului de masă). Determinările chimice au dat pentru raportul dintre masa hidrogenului şi masa izotopului de oxigen O^{16} valoarea $\frac{1{,}00799}{16}$, în timp ce acest raport, determinat pe baza datelor spectrografiei de masă ale lui Aston, s-a constatat a fi egal cu $\frac{1{,}00778}{16}$. Birge şi Menzel [199] au presupus în 1931, pentru explicarea acestei discordanţe, că hidrogenul are un izotop mai greu, cu masa 2, amestecat cu izotopul de bază cu masa 1 în raportul 1/4 000; cu ocazia determinărilor chimice se găsea raportul dintre masa medie a hidrogenului din amestecul de izotopi $H^1 + H^2$ şi masa O^{16}, iar în cazul determinărilor fizice raportul dintre masa H^1 şi masa O^{16}. Ei au indicat posibilitatea decelării pe o cale spectrală a izotopului greu al hidrogenului prin observarea sateliţilor de mică intensitate a liniilor seriei Balmer. Urey, Brickwedde şi Murphy au descoperit într-adevăr în 1932 în spectrul de ordinul doi, folosind o reţea de difracţie concavă cu rază de 3 m (dispersia în spectrul de ordinul doi fiind 1,3 Å), sateliţii liniilor H_α, H_β, H_γ, H_δ din seria Balmer [200]. Poziţiile acestor sateliţi au coincis cu cele calculate pe baza formulei (1.8), folosindu-se valoarea constantei lui Rydberg corespunzătoare unui izotop cu masa 2.

Tabela 6.2

Comparaţia între deplasările teoretice şi experimentale ale liniilor din seria Balmer pentru izotopul H^2 (D)

Liniile		H_α	H_β	H_γ	H_δ
Deplasarea calculată $\lambda_{H^1} - \lambda_{H^2}$ (în Å)		1,793	1,326	1,185	1,119
Deplasarea medie observată experimental (în Å)	hidrogen obişnuit	—	1,346	1,206	1,145
	proba* 1	—	1,330	1,199	1,103
	probele** 2 şi 3	1,791	1,313	1,176	1,088

În tabela 6.2 se dau datele care ilustrează această concordanţă. Dat fiind că datele pentru hidrogenul natural nu au fost suficient de convingătoare din cauza intensităţii slabe a

* Hidrogen îmbogăţit pe calea evaporării hidrogenului lichid la presiune atmosferică.
** Probe îmbogăţite pe calea evaporării hidrogenului lichid la o presiune de cîţiva mm Hg.

liniilor, au fost utilizate probe îmbogăţite în hidrogen greu prin evaporarea hidrogenului lichid *. În restul rămas se putea aştepta o concentraţie mai mare a hidrogenului greu ; tocmai aşa s-a şi întîmplat experimental.

În încheierea acestui paragraf trebuie menţionat că pentru sistemele hidrogenoide care conţin particule instabile — pentru mezoatomi şi pozitroniu, despre care s-a menţionat la începutul § 6.1 (p. 192), nivelele de energie şi tranziţiile posibile se determină cu ajutorul formulelor (6.13) şi (6.14). În constanta lui Rydberg care intervine în aceste formule, trebuie introdus în locul masei m masa redusă

$$m = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \tag{6.27}$$

unde M_1 şi M_2 sînt masele celor două particule ce constituie sistemul hidrogenoid.

Pentru mezoatomi, M_1 este egal cu masa mezonului, iar M_2 cu masa nucleului. Dat fiind că masele mezonilor sînt de cîteva sute de ori mai mari decît masa electronului (pentru mezonul μ de 208 ori, pentru mezonul π de 276 ori), scara energiilor şi cea a frecvenţelor se măreşte şi ea de cîteva sute de ori. În locul unor diferenţe de energii de ordinul eV se obţin diferenţe de energii de ordinul miilor de eV : acestora le corespund tranziţii în domeniul radiaţiilor roentgen moi, radiaţii care pot fi observate [45]. Posibilitatea existenţei mezoatomilor şi a observării spectrelor lor este determinată de faptul că timpul de viaţă al mezonilor este mult mai mare decît perioada oscilaţiilor pentru frecvenţele corespunzătoare ale tranziţiilor.

Pentru pozitroniu, considerat ca un sistem format din particule cu o aceeaşi masă m_e, masa redusă este $m = \frac{m_e}{2}$ şi scările energiilor şi frecvenţelor se reduc la jumătate, adică în formule intervine constanta $R_\infty/2$. Pentru tranziţia corespunzătoare primul termen din seria Lyman ($n_1 = 1$, $n_2 = 2$), lungimea de undă trebuie să fie $\lambda = 2\,431$ Å (Z trebuie luat egal cu unitatea).

§ 6.3. CARACTERIZAREA STĂRILOR STAŢIONARE ALE ATOMULUI CU UN SINGUR ELECTRON

Să analizăm caracteristicile stărilor staţionare ale atomului cu un singur electron, corespunzătoare nivelelor degenerate de energie (6.13), în cazul cînd nu se ţine seama de interacţiunea spin-orbită.

Din punctul de vedere al reprezentărilor prin modele folosite în teoria lui Bohr, pe baza cărora el a obţinut pentru prima oară formula (6.13), stările staţionare corespund mişcării electronului după anumite orbite. În ciuda inconvenientelor principiale ale unui asemenea model clasic (vez § 1.6, p. 45), reprezentările intuitive ale acestuia se utilizează frecvent şi astăzi ; în acelaşi timp se poate stabili o corespondenţă între descrierea riguroasă a atomului pe baza mecanicii cuantice şi descrierea acestuia pe baza modelului intuitiv. De aceea vom discuta pe scurt reprezentările pe bază de modele ale orbitelor circulare şi eliptice ale electronului într-un atom cu un singur electron **.

Aceste probleme sînt expuse mai în amănunt în monografia lui Sommerfeld *Structura atomului şi liniile spectrale*, vol. I [10], a cărei primă ediţie, într-un singur volum, a apărut în

* Numai ulterior a fost descoperită metoda de obţinere a apei grele în cantităţi mari prin electroliza apei obişnuite.

** Corespunzătoare stărilor legate ale electronului ($E < 0$) ; stărilor lui libere ($E > 0$) le corespund orbite hiperbolice.

1919 şi a constituit prima carte de teorie cuantică a atomului şi a spectrelor ; ulterior monografia a fost împărţită în două volume prezentîndu-se în primul teoria lui Bohr, iar în cel de-al doilea [136] mecanica cuantică.

În timpul mişcării sale cu o viteză v după o orbită circulară de rază a în jurul nucleului cu sarcina Ze, electronul are un moment mecanic $\mathbf{M}_p = \text{const.}$, o energie cinetică $T = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{\mathbf{M}_p^2}{2ma^2}$ şi o energie potenţială $U = -\frac{Ze^2}{a}$. Ţinînd seama de faptul că forţa centripetă $-\frac{mv^2}{a} = -\frac{2T}{a}$ este egală cu forţa de atracţie $-\frac{Ze^2}{a^2} = \frac{U}{a}$ a electronului de către nucleu, avem $\mathbf{M}_p^2 = m^2a^2v^2 = a^2m \cdot mv^2 = amZe^2$, $U = -2T$ şi $E = T + U = -T = \frac{U}{2} = -\frac{\mathbf{M}_p^2}{2ma^2} = -\frac{Ze^2}{2a}$. Utilizînd condiţia de cuantificare a momentului mecanic introdusă de Bohr,

$$M_p = \frac{h}{2\pi}\, n \quad (n = 1, 2, 3, \ldots), \tag{6.28}$$

obţinem raza orbitei circulare

$$a_{nZ} = \frac{\mathbf{M}_p^2}{mZe^2} = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 mZe^2} = \frac{n^2 e^2}{2RZ}, \tag{6.29}$$

pe care, introducînd-o în expresia $E = -\frac{Ze^2}{2a}$ a energiei, găsim formula fundamentală (6.13) (unde, conform cu (6.15), $R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}$ erg).

Fiecărui nivel de energie E_{nZ} îi corespunde o orbită circulară de rază (6.29), iar constanta

$$a_0 = a_{11} = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} = (0{,}529172 \pm 0{,}000002) \cdot 10^{-8}\ \text{cm} \tag{6.30}$$

reprezintă ***raza primei orbite Bohr*** ($n = 1$) pentru atomul de hidrogen ($Z = 1$) şi este o unitate naturală foarte comodă pentru măsurarea dimensiunilor atomice *. Mărimea $2a_0 = 2a_{11} = 1{,}058$ Å ≈ 1Å dă diametrul atomului de hidrogen în stare fundamentală pe baza teoriei lui Bohr. În conformitate cu (6.29), razele orbitelor *sînt proporţionale cu* n^2, adică cresc rapid pentru stările excitate, şi *invers proporţionale cu* Z, adică descresc pentru termenii şirului izoelectronic (6.1) ; aceasta este în acord cu faptul că energia de legătură a electronului $W_{nZ} = -E_{nZ}$ în conformitate cu (6.13) se micşorează o dată cu excitarea $\left(W_{nZ} \sim \frac{1}{n^2}\right)$ şi creşte o dată cu creşterea lui Z ($W_{nZ} \sim Z^2$).

* Valoarea ei exactă (6.30) corespunde la $m = m_e$, adică unei mase infinite a nucleului ; vezi (6.16).

Prima dintre acestea este mai puţin intuitivă şi mai complicată decît cea de-a doua, însă ea se constată a fi aplicabilă pentru determinarea valorilor posibile ale lui J atunci cînd ultima metodă nu se poate aplica (în cazul cînd este necesar să se ţină seama de principiul lui Pauli, vezi p. 304).

Conform formulei $m = m_1 + m_2$ şi folosind metoda de compunere a proiecţiilor, se găsesc valorile posibile m ale proiecţiei J_z a momentului total. Combinînd în diversele moduri valorile m_1 şi m_2, obţinem $(2J_1 + 1)$ $(2J_2 + 1)$ valori ale lui m, arătate în tabela 2.2. Pentru precizarea lucrărilor s-a presupus $J_1 > J_2$. Din tabelă se vede că se obţine o serie de valori ale lui m cuprinse între $J_1 + J_2$ şi $-(J_1 + J_2)$, apoi o serie de valori ale lui m cuprinse între $J_1 + J_2 - 1$ şi $-(J_1 + J_2 - 1)$ şi aşa mai departe pînă la seria de valori a lui m cuprinse între $J_1 - J_2$ şi $-(J_1 - J_2)$. Vom nota aceste serii de valori, pentru simplitate, prin $(J_1 + J_2)$, $(J_1 + J_2 - 1)$, ..., $(J_1 - J_2)$. Ele corespund valorilor momentului mecanic total, dat de formula (2.24). În tabelă, aceste serii sînt separate prin linii groase.

Pentru cazul particular de compunere a două momente caracterizate prin numerele cuantice $J_1 = 3$ şi $J_2 = 2$, obţinem tabela 2.3. Utilizînd notaţiile introduse, rezultatul compunerii momentelor se poate scrie sub forma

$$(3) \times (2) = (5,\ 4,\ 3,\ 2,\ 1). \tag{2.38}$$

Semnul înmulţirii indică aici combinarea seriilor de valori (3) şi (2).

Tabela 2.3

Compunerea proiecţiilor momentelor cinetice pentru $J_1 = 3$ şi $J_2 = 2$

m_2 \ m_1	3	2	1	0	−1	−2	−3
2	5	4	3	2	1	0	−1
1	4	3	2	1	0	−1	−2
0	3	2	1	0	−1	−2	−3
−1	2	1	0	−1	−2	−3	−4
−2	1	0	−1	−2	−3	−4	−5
Ansamblu de valori	(1)			(2)	(3)	(4)	(5)

Menţionăm că fiecărei valori m din tabelele 2.2 şi 2.3 îi corespunde o anumită funcţie de undă (2.34). Funcţiile de undă (2.37) sînt combinaţii liniare ale unor funcţii de forma (2.34), corespunzătoare unei valori *date* a lui m. Se vede imediat că valorii maxime $m = J_1 + J_2$ îi corespunde o funcţie de undă, valorii $m = J_1 + J_2 - 1$ două funcţii de undă şi aşa mai departe. Numărul maxim de funcţii de undă, egal cu $2J_2 + 1$, se obţine pentru $|m| \leqslant J_1 - J_2$; în cazul $J_1 = 3$, $J_2 = 2$ (tabela 2.3), acest număr este egal cu 5 pentru valorile $|m| \leqslant 1$, adică pentru $m = 1$, 0, −1.

§ 2.5. MOMENTELE MAGNETICE ŞI LEGĂTURA LOR CU MOMENTELE MECANICE

Nivelele de energie şi stările sistemului atomic corespunzătoare lor se caracterizează, în afară de valorile momentelor mecanice, şi prin valorile momentelor magnetice. Între momentele magnetice şi cele mecanice există o legătură strînsă. De un anumit moment mecanic este legat şi un anumit moment magnetic. Momentele magnetice şi proiecţiile lor se cuantifică, iar cuantificarea lor este determinată de cuantificarea momentelor mecanice corespunzătoare şi a proiecţiilor acestora.

Valorile momentelor magnetice şi ale proiecţiilor lor se determină cu ajutorul aceloraşi numere cuantice ca şi valorile momentelor mecanice şi ale proiecţiilor lor; numărul cuantic care determină atît cuantificarea momentului mecanic cît şi a momentului magnetic a căpătat chiar denumirea de număr cuantic magnetic (vezi p. 53).

Totuşi, pentru un moment mecanic dat *mărimea* momentului magnetic pentru diversele sisteme şi pentru diversele stări ale sistemului considerat, în general vorbind, este diferită. De aceea cea mai importantă caracteristică a momentului magnetic este raportul dintre mărimea lui şi mărimea momentului mecanic corespunzător, aşa-zisul *raport magneto-mecanic* (*giromagnetic*).

Să notăm prin γ raportul dintre momentul magnetic μ şi cel mecanic M_p. În acest raport se găsesc mărimile momentelor şi ale proiecţiilor lor

$$\gamma = \frac{\mu}{M_p} = \frac{\mu_z}{M_{pz}}, \tag{2.39}$$

iar raportul pătratelor momentelor este

$$\gamma^2 = \frac{\mu^2}{\mathbf{M}_p^2}. \tag{2.40}$$

Sub formă vectorială avem

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\, \mathbf{M}_p\,, \tag{2.41}$$

de unde rezultă (2.39) şi (2.40) *.

Conform relaţiilor (2.5) şi (2.9) se obţine dintr-o dată legea de cuantificare a pătratului momentului magnetic

$$\mu^2 = \gamma^2\, \mathbf{M}_p^2 = \gamma^2 \hbar^2 J\,(J + 1) \quad \left(J = 0,\ \frac{1}{2},\ 1,\ \frac{3}{2},\ \ldots\right) \tag{2.42}$$

şi legea de cuantificare a proiecţiei momentului magnetic

$$\mu_z = \gamma\, M_{pz} = \gamma\, \hbar\, m_J \qquad (m_J = J,\ J - 1,\ \ldots,\ -J). \tag{2.43}$$

* Este necesar să se aibă în vedere faptul că direcţia momentului magnetic total μ al sistemului poate să nu coincidă cu direcţia momentului mecanic total $\mathbf{J}$ al sistemului (vezi p. 70). În acest caz $\boldsymbol{\mu}$ din formula (2.41) trebuie înlocuit prin componenta acestuia după direcţia vectorului $\mathbf{M}_p$.

Menţionăm că pentru o orbită circulară raportul dintre viteza v_n de mişcare a electronului pe orbită şi viteza luminii, conform cu (6.28) şi (6.29), este

$$\frac{v_{nZ}}{c} = \frac{M_p}{cma_{nZ}} = \frac{2\pi e^2}{ch} \cdot \frac{Z}{n} = \alpha \frac{Z}{n}, \qquad (6.31)$$

unde $\alpha = \frac{2\pi e^2}{ch} \approx \frac{1}{137}$ este o constantă adimensională, care joacă un rol important în teoria structurii fine (constanta structurii fine, vezi mai jos § 6.5, p. 223). Viteza relativă pe prima orbită Bohr, v_{11}, este tocmai egală cu α. Valoarea raportului (6.31) determină mărimea corecţiilor relativiste ce trebuie aplicate formulelor nerelativiste; aceste corecţii pot fi de ordinul $\frac{v}{c}$, $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ ş.a.m.d., adică de ordinul a $\frac{\alpha Z}{n}$, $\left(\frac{\alpha Z}{n}\right)^2$ ş.a.m.d.

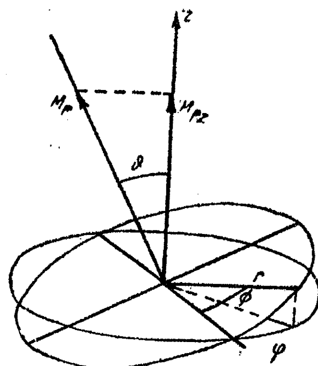


Fig. 6.2. — Mişcarea electronului pe o orbită înclinată.

În cazul rezolvării în modul cel mai general a problemei privind atomul cu un singur electron şi folosind modelele teoriei lui Bohr, se obţine mişcarea pe orbite eliptice. Existînd trei grade de libertate, stările electronului se caracterizează cu ajutorul a trei numere cuantice: n, care determină energia în baza formulei (6.13), ca şi în cazul orbitelor circulare, k, care determină momentul mecanic în baza formulei $M_p^{(\mathrm{orb})} = \frac{kh}{2\pi}$ $(k = 1, 2, \ldots, n)$ şi care diferă de l (vezi (1.3)) cu unitatea $(k = l + 1)$ *, şi m_k, care determină proiecţia momentului mecanic în baza formulei $M_{pz}^{(\mathrm{orb})} = \hbar m_k$, unde $m_k = k, k-1, \ldots, -k$, în mod analog cu formula $M_{pz}^{(\mathrm{orb})} = \hbar m_l$, unde $m_l = l, l-1, \ldots, -l$. Unor valori date ale lui n şi k le corespunde o mişcare după o elipsă cu semiaxa mare dată de formula (6.29) şi semiaxa mică egală cu

$$b_{nZ} = a_{nZ} \frac{k}{n}. \qquad (6.32)$$

În cazul particular $k = n$ se obţin orbite circulare, discutate mai înainte şi corespunzătoare în acest fel valorii maxime posibile (pentru un n dat) $l = k - 1 = n - 1$. Nucleul atomului se găseşte în focarul elipsei, iar unghiul de înclinare ϑ al orbitei elipsei (fig. 6.2) se determină cu ajutorul formulei de *cuantificare în spaţiu*

$$\cos\vartheta = \frac{M_{pz}^{(\mathrm{orb})}}{M_p^{(\mathrm{orb})}} = \frac{m_k}{k} \quad (m_k = k, k-1, \ldots, -k). \qquad (6.33)$$

* Formula de mecanică cuantică $M_p^{(\mathrm{orb})} = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ trece în formula $M_p^{(\mathrm{orb})} = \hbar k$ dacă $l(l+1) = (k-1)k$ se înlocuieşte prin k^2.

Orbitele eliptice corespunzătoare valorilor $n = 1, 2, 3$ şi 4 sînt arătate în figura 6.3. Pentru $n = 1$ este posibilă doar o singură orbită, orbita circulară, pentru $n = 2$ este posibilă o orbită eliptică cu raportul $\frac{b}{a} = \frac{1}{2}$ şi o orbită circulară ş.a.m.d. În figură, orbitele sînt însemnate cu ajutorul simbolului n_k (de exemplu 3_2 înseamnă $n = 3$, $k = 2$), cum şi cu ajutorul simbolurilor ns, np, nd, nf (vezi (6.12)), unde s, p, d, f corespund la $l = 0, 1, 2, 3$, adică $k = 1, 2, 3, 4$.

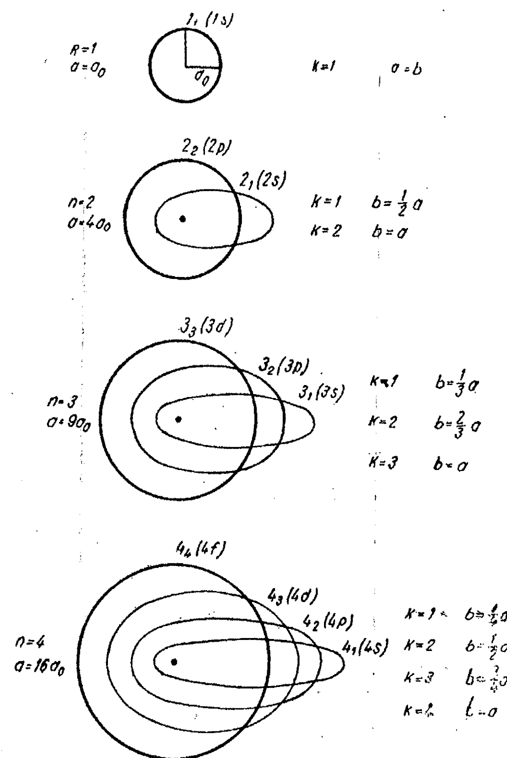


Fig. 6.3. — Orbitele electronilor pentru valori ale numărului cuantic principal n cuprinse între 1 şi 4.

Cu cît k este mai mic, adică cu cît momentul mecanic orbital este mai mic, cu atît elipsa este mai alungită şi cu atît mai mică este distanţa minimă la care electronul se apropie de nucleu şi cu atît mai mare distanţa maximă

la care electronul se depărtează de nucleu. Pentru orbite eliptice, distanţele minime faţă de nucleu sînt *

$2_1\,(2s)$	$3_1\,(3s)$	$3_2\,(3p)$	$4_1\,(4s)$	$4_2\,(4p)$	$4_3\,(4d)$
$0{,}134\, a_{2Z} = 0{,}532\,\frac{a_0}{Z}$	$0{,}057\, a_{3Z} = 0{,}513\,\frac{a_0}{Z}$	$0{,}255\, a_{3Z} = 2{,}30\,\frac{a_0}{Z}$	$0{,}0318\, a_{4Z} = 0{,}509\,\frac{a_0}{Z}$	$0{,}132\, a_{4Z} = 2{,}12\,\frac{a_0}{Z}$	$0{,}338\, a_{4Z} = 5{,}42\,\frac{a_0}{Z}$

(6.34)

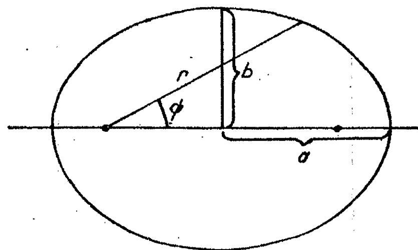


Fig. 6.4. — Orbita eliptică a electronului.

Constatăm astfel că, în conformitate cu modelele lui Bohr, electronii care se mişcă după orbite eliptice foarte mult alungite se apropie foarte mult de nucleu. În particular, pentru orbite cu $k = 1$ distanţa minimă tinde, o dată cu creşterea lui n, spre valoarea $\frac{a_{nZ}}{2n^2} = \frac{a_0}{2Z}$. În conformitate cu teoria lui Bohr, degenerarea este legată de faptul că energia depinde numai de valoarea a_{nZ} a semiaxei mari şi nu depinde de forma elipsei $\left(\text{adică de raportul } \frac{k}{n}\right)$ şi de înclinarea planului ei $\left(\text{adică de } \cos\vartheta = \frac{m_k}{k}\right)$.

Orbitele eliptice posibile se găsesc cu ajutorul condiţiilor cuantice de tip general, valabile pentru mişcări periodice şi avînd forma

$$\int p_i \, \mathrm{d}q_i = n_i h, \tag{6.35}$$

* În conformitate cu o proprietate a elipsei (vezi fig. 6.4), ele sînt egale cu

$$a - \sqrt{a^2 - b^2} = a\left(1 - \sqrt{1 - (b/a)^2}\right).$$

Utilizînd (6.32) şi (6.29), obţinem formula

$$a\left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{k}{n}\right)^2}\right) = \frac{a_0 n^2}{Z}\left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{k}{n}\right)^2}\right),$$

pe baza căreia sînt calculate valorile (6.34).

unde q_i este coordonata generalizată, p_i impulsul conjugat ei, iar integrarea se referă la întregul domeniu de variaţie al variabilei q_i; n_i este un număr cuantic care ia valori întregi *. Pentru mişcarea electronului în jurul nucleului în cazul introducerii coordonatelor polare r şi ψ în planul orbitei (fig. 6.4) şi a azimutului φ faţă de axa z (fig. 6.2), condiţiile cuantice sînt de forma

$$\left.\begin{array}{l} \oint p_r \, \mathrm{d}r = n_r h \quad (n_r = 0, 1, 2, \ldots); \quad \oint p_\psi \, \mathrm{d}\psi = kh \quad (k = 1, 2, 3, \ldots); \\ \oint p_\varphi \, \mathrm{d}\varphi = m_k h \quad (m_k = 0, \pm 1, \ldots). \end{array}\right\} \tag{6.36}$$

Aici n_r este numărul cuantic radial, k numărul cuantic azimutal, m_k numărul cuantic magnetic,

$$p_r = m\dot{r} = \sqrt{2m(E - U)} = \sqrt{2m\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)},$$

iar $p_\psi = M_p^{(\mathrm{orb})}$ şi $p_\varphi = M_{pz}^{(\mathrm{orb})}$, ceea ce, în virtutea constanţei lui $M_p^{(\mathrm{orb})}$ şi $M_{pz}^{(\mathrm{orb})} = M_p^{(\mathrm{orb})} \times \cos\vartheta$, dă, la integrare în raport cu ψ şi φ de la 0 la 2π, regulile de cuantificare date mai sus

$$\left(M_p^{(\mathrm{orb})} = \frac{kh}{2}, \; M_{pz}^{(\mathrm{orb})} = \frac{m_k h}{2\pi}\right).$$

Energia se exprimă prin numărul cuantic principal $n = n_r + k$, unde $k = l + 1 = n, n - 1, \ldots, 1$ şi, în mod corespunzător, $n_r = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$.

Menţionăm că deosebirea esenţială dintre numerele cuantice k şi l constă în aceea că primul nu poate lua valori nule; această valoare ar corespunde, în conformitate cu (6.32), degenerării elipsei într-un segment de dreaptă de lungime $2a_{nZ}$ care trece prin nucleu, lucru care în teoria modelelor este exclus. Dat fiind că pentru $n = 1$ $k = 1$, pentru starea fundamentală a atomului de hidrogen $M_p^{(\mathrm{orb})} \neq 0$ şi momentul magnetic orbital corespunzător ar fi trebuit să fie egal nu cu zero, ci cu $-\mu_B$ (vezi § 2.5, p. 64).

În realitate, atomul de hidrogen prezintă în starea fundamentală un moment magnetic egal cu $-\mu_B$, însă nu orbital, ci de spin (vezi (2.56)); momentul orbital este egal cu zero.

Să trecem acum la caracterizarea stărilor staţionare ale atomului cu un singur electron, folosind concepţiile mecanicii cuantice.

Rezolvarea problemei pe baza mecanicii cuantice conduce la formula (6.13) pentru nivelele de energie şi permite în acelaşi timp să caracterizăm stările degenerate cu diverse valori ale lui l şi m_l (pentru un n dat) într-un mod intuitiv, utilizînd distribuţia *densităţii electronice*. Cu această ocazie, sarcina electronului se consideră ca fiind uniform distribuită în volumul atomului cu o anumită densitate $\rho(x, y, z)$, în aşa fel încît sarcina totală să fie e, adică

$$\int \rho \, \mathrm{d}V = \int \rho(x, y, z) \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z = e. \tag{6.37}$$

Spre deosebire de reprezentările intuitive ale teoriei lui Bohr, conform cărora electronul se mişcă după o anumită orbită, în tabloul intuitiv care ilustrează

* Condiţiile cuantice (6.35) pot fi obţinute cu ajutorul mecanicii cuantice în aşa-zisa aproximaţie cvasiclasică (vezi [131], p. 193, şi [132], p. 221); în aceste condiţii intervin numere cuantice semiîntregi. Numerele cuantice semiîntregi au fost utilizate în cazuri izolate şi înainte de folosirea mecanicii cuantice.

tratarea pe baza mecanicii cuantice electronul nu poate fi localizat şi fiecărei stări i se asociază o distribuţie spaţială a densităţii electronice care caracterizează această stare. Utilizînd acest tablou intuitiv al distribuţiei densităţii electronice, de multe ori se vorbeşte despre *norul electronic.*

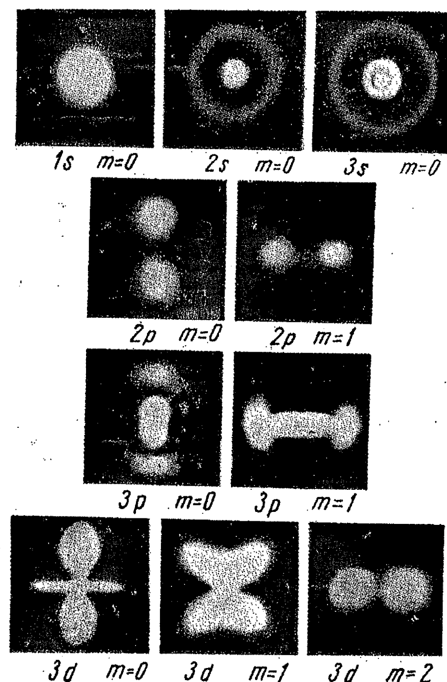


Fig. 6.5. — Distribuţia densităţii electronice pentru stările atomului de hidrogen.

Trebuie subliniat că reprezentările intuitive cu privire la distribuţia densităţii electronice — norul electronic al atomului — reflectă mai bine proprietăţile electronului din atom decît reprezentările pe bază de modele ale teoriei lui Bohr şi se găsesc în concordanţă cu descrierea riguroasă pe baza mecanicii cuantice a mişcării electronului în cîmpul nucleului. Ele sînt aplicabile de asemenea şi pentru electronii din molecule sau din sisteme condensate.

Pentru stările atomului cu un singur electron cu $n = 1, 2,$ şi 3, tabloul distribuţiei densităţii electronice (fotografiat cu ajutorul unui model special [13]) este arătat în figura 6.5. Această distribuţie depinde în primul rînd de l; pentru $l = 0$, ea prezintă simetrie sferică şi are un maxim în originea

coordonatelor (unde se găseşte nucleul), pentru valori $l > 0$, densitatea electronică este nulă în originea coordonatelor. Odată cu creşterea lui n, densitatea norului electronic scade şi acesta ocupă o regiune din ce în ce mai mare; dimensiunile lui cresc proporţional cu n^2, în conformitate cu creşterea dimensiunilor orbitelor electronului din teoria lui Bohr (vezi (6.29)). Pentru n şi l daţi, distribuţia depinde de m_l, şi anume numai de valoarea absolută $|m_l|$.

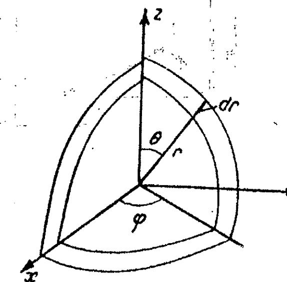


Fig. 6.6. — Coordonatele sferice pentru atomul de hidrogen.

Datorită simetriei sferice a cîmpului nucleului în care se mişcă electronul, sarcina din volumul $\mathrm{d}V$ poate fi reprezentată într-un sistem sferic de coordonate r, θ şi φ (vezi fig. 6.6) sub forma

$$\rho\,\mathrm{d}V = \rho(r, \theta, \varphi)\, r^2\, \mathrm{d}r\, \mathrm{d}\Omega = \rho_{nl}(r)\, r^2 \mathrm{d}r\, \rho_{lm_l}(\theta, \varphi)\, \mathrm{d}\Omega\,, \qquad (6.38)$$

unde $\mathrm{d}\Omega = \sin\theta\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\varphi$ este un element de unghi spaţial. Densitatea electronică totală ρ reprezintă produsul a doi factori — $\rho_{nl}(r)$, funcţie doar de distanţa r dintre electron şi nucleu, care depinde de numerele cuantice n şi l, şi $\rho_{lm_l}(\theta, \varphi)$, funcţie doar de unghiurile θ şi φ, care depinde de numerele cuantice l şi m_l. Primul factor nu depinde de m_l, iar cel de-al doilea nu depinde de n. Trebuie menţionat că formula (6.38) este valabilă pentru orice cîmp electric cu simetrie sferică, iar cel de-al doilea factor $\rho_{lm_l}(\theta, \varphi)$ are o formă bine definită şi nu depinde de legea după care energia potenţială $U = U(r)$ variază în funcţie de r; dimpotrivă, primul factor $\rho_{nl}(r)$ depinde de această lege.

Distribuţia radială a densităţii electronice din atom se poate caracteriza cu ajutorul funcţiei $D_{nl}(r) = \rho_{nl}(r)\, r^2$; dacă integrăm (6.38) în raport cu unghiurile, ceea ce dă factorul constant $\int \rho_{lm_l}(\theta, \varphi)\, d\Omega = C$, atunci sarcina totală, cuprinse între două sfere de raze r şi $r + \mathrm{d}r$ (fig. 6.6), se obţine ca fiind egală cu $C\rho_{nl}(r)\, r^2\, \mathrm{d}r = CD_{nl}(r)\, \mathrm{d}r$. În figura 6.7 sînt date graficele funcţiei $D_{nl}(r)$ pentru un atom cu un singur electron pentru valori ale lui n cuprinde între 1 şi 3; în locul lui r s-a introdus variabila adimensională $\sigma = \frac{r}{a_0/Z} = Z\frac{r}{a_0}$, adică r se exprimă în unităţi a_0/Z (în cazul particular al atomului de hidrogen în razele primei orbite circulare Bohr). Funcţia $D_{nl}(r)$ este nulă pentru $r = 0$, printre altele, şi pentru stările s (pentru acestea $\rho_{n0}(0) \neq 0$ şi $\rho(0, \theta, \varphi) = \rho_{n0}(0)\, \rho_{00}(\theta, \varphi) \neq 0$, însă $\rho_{n0}(0) \cdot r^2 = \rho_{n0}(0) \cdot 0 = 0$) şi are $n - l$ maxime între care se anulează. Pentru $l = n - 1$, adică pentru stările $1s$, $2p$, $3d$, se obţine numai un singur maxim pentru $r = \frac{a_0}{Z} n^2$, adică este riguros egal cu raza (6.29) corespunzătoare orbitei

circulare ($k = l + 1 = n$). O dată cu micşorarea lui l, numărul maximelor pentru un n dat creşte, primul maxim apropiindu-se de nucleu, iar ultimul, cel mai mare ca mărime, depărtîndu-se de el; cu alte cuvinte, distribuţia densităţii electronice se întinde de-a lungul razei. Aceasta corespunde trecerii de la orbitele circulare la orbite eliptice din ce în ce mai alungite,

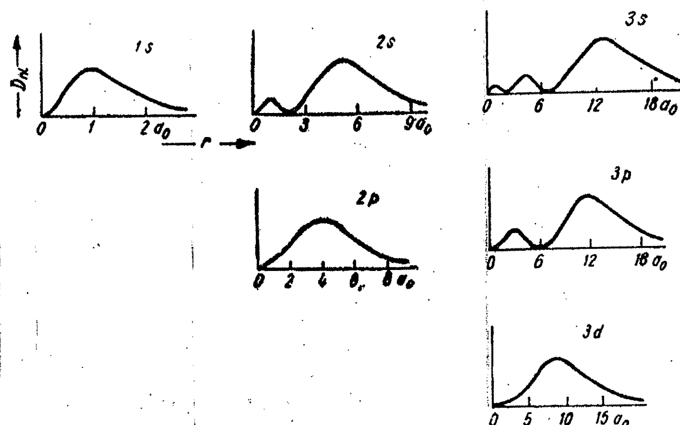


Fig. 6.7. — Distribuţia radială a densităţii electronice pentru stările atomului de hidrogen.

situaţie în care electronul mişcîndu-se pe ele se apropie mult de nucleu, iar după aceea se îndepărtează mult de acesta (vezi fig. 6.3). În acelaşi timp, timpul de rămînere al electronului în apropierea nucleului, unde el se mişcă rapid, este mic, iar mai departe de nucleu, unde mişcarea se face lent, timpul este mare, fapt căruia îi corespunde valoarea cea mai mică a primului maxim şi valoarea maximă a ultimului maxim.

Trebuie subliniat că corespondenţa dintre distribuţia densităţii electronice şi orbitele lui Bohr nu este univocă. Stărilor 1s, 2p, 3d, cu $l = n - 1$, adică cu un moment $\hbar\sqrt{l(l+1)} = \hbar\sqrt{n(n-1)}$ şi cu o proiecţie maximă a momentului $\hbar l = \hbar(n-1)$, le opunem orbitele circulare ($k = n$) cu momentul $\hbar k = \hbar n$; stărilor s ($l = 0$) le opunem orbitele cele mai turtite, cu $k = 1$, adică cu un moment diferit de zero. Pe de altă parte, am fi putut opune stărilor s cazul-limită $k = 0$, exclus de teoria lui Bohr, caz în care elipsa degenerează într-un segment de dreaptă de lungime $2a_{nZ}$; în această situaţie, momentul este nul şi din punctul de vedere al modelelor folosite în teoria lui Bohr *.

Distribuţia unghiulară a densităţii electronice, care se caracterizează cu ajutorul funcţiei $\rho_{lm_l}(\theta, \varphi)$, este arătată în figura 6.8. În această figură sînt prezentate o serie de grafice corespunzătoare valorilor lui l cuprinse între 0

* Se înţelege că opunerea stărilor s cu simetrie sferică orbitelor circulare este uneori incorectă (cu excepţia cazului $n = 1$, $l = 0$); orbita circulară poate corespunde doar stării cu l maxim şi nici într-un caz stării cu $l = 0$.

şi 3, în care, pentru fiecare direcţie, se dă valoarea corespunzătoare a funcţiei. Pentru stările s cu simetrie sferică ($l = 0$) $\rho_{00}(\theta, \varphi) = \text{const}$ şi se reprezintă printr-o sferă, iar pentru celelalte stări ($l > 0$) ρ_{lm_l} depinde doar de unghiul θ şi nu de unghiul φ, fapt datorită căruia distribuţia prezintă o simetrie axială faţă de axa z, concentrîndu-se după direcţii corespunzătoare unor

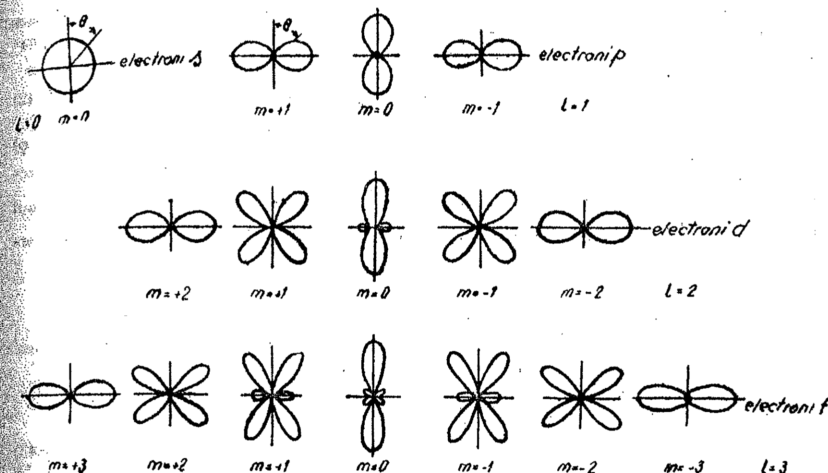


Fig. 6.8. — Distribuţia unghiulară a densităţii electronice pentru un cîmp cu simetrie sferică.

anumite valori ale unghiului θ (în figura 6.8 este arătată distribuţia într-un plan vertical). Pentru un l dat, distribuţia depinde doar de $|m_l|$, şi numărul maximelor funcţiei ρ_{lm_l} atunci cînd θ variază de la 0 la π este $l - |m_l| + 1$.

Menţionăm că distribuţia densităţii electronice joacă un rol important în studiul proceselor de interacţiune dintre atomi, mai ales al problemelor privind formarea legăturii chimice dintre atomi în moleculă (vezi cap. 24 şi 26). În particular, în teoria valenţei orientate este esenţială distribuţia unghiulară a densităţii electronice, concentraţia ei după anumite direcţii.

Stările degenerate ale atomului cu un singur electron se deosebesc prin funcţiile de undă care caracterizează aceste stări. Cunoaşterea aspectului funcţiilor de undă este esenţială nu numai pentru calculele concrete, ci şi pentru o serie de concluzii calitative; tabloul intuitiv al distribuţiei densităţii electronice se leagă tocmai de aspectul funcţiilor de undă.

Funcţiile de undă ale atomului cu un singur electron sînt soluţiile ecuaţiei lui Schrödinger (vezi (2.1) şi (3.13))

$$\hat{H}\psi = \left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta - \frac{Ze^2}{r}\right\}\psi = E\psi, \tag{6.39}$$

corespunzătoare valorilor (6.13) ale energiei şi avînd forma

$$\psi = \psi_{nlm_l} = R_{nl}(r)\, Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \tag{6.40}$$

unde $R_{nl}(r)$ este *funcţia radială*, iar $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ *funcţia unghiulară*.

Pătratul funcţiei de undă ψ^2 (şi în cazul funcţiei complexe, pătratul modulului ei $|\psi|^2$) dă, după cum se ştie, probabilitatea diverselor valori ale coordonatelor electronului, raportată la unitatea de volum, cu alte cuvinte *densitatea de probabilitate*. Pentru mai multă intuitivitate, sarcina e a electronului poate fi considerată ca fiind distribuită în întregul volum al atomului, şi atunci $e|\psi|^2$ determină densitatea sarcinii electronice în atom. Mărimea

$$\rho = e|\psi|^2 \qquad (6.41)$$

reprezintă tocmai *densitatea electronică* sau *densitatea norului electronic*, pe care am introdus-o mai înainte. Distribuţia ei se determină în felul acesta cu ajutorul distribuţiei densităţii de probabilitate $|\psi|^2$. În conformitate cu (6.40), densitatea de probabilitate este

$$|\psi|^2 = R_{nl}^2(r)\,|Y_{lm_l}(\theta,\varphi)|^2\;*, \qquad (6.42)$$

unde $R_{nl}^2(r)$ şi $|Y_{lm_l}(\theta,\varphi)|^2$ coincid pînă la nişte factori constanţi cu funcţiile $\rho_{nl}(r)$ şi $\rho_{lm_l}(\theta,\varphi)$ (vezi (6.38)); în mod corespunzător, $R_{nl}^2(r)\,r^2$ coincide cu funcţia $D_{nl}(r) = \rho_{nl}(r)\,r^2$. Efectuînd normarea $\int_0^\infty R_{nl}^2(r)\,r^2\,dr = 1$, produsul $R_{nl}^2(r)\,r^2$ dă probabilitatea de a găsi electronul la o distanţă dată r de nucleu, raportată la unitatea de distanţă, şi în mod analog, făcînd normarea

$$\int |Y_{lm_l}(\theta,\varphi)|^2\,d\Omega = \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} |Y_{lm_l}(\theta,\varphi)|^2\,d\varphi = 1,$$

mărimea $|Y_{lm_l}(\theta,\varphi)|^2$ dă probabilitatea de a găsi electronul după o direcţie dată, probabilitatea raportată la unitatea de unghi spaţial.

Funcţiile de undă radiale sînt de forma

$$R_{nl}(r) = N_{nl}\,e^{-\frac{Z}{n}\frac{r}{a_0}}\,r^l\,(1 + c_1 r + \ldots + c_{n_r} r^{n_r}), \qquad (6.43)$$

adică reprezintă produse dintre factorul exponenţial r^l şi polinomul în r de grad $n_r = n - l - 1$; factorul de normare este

$$N_{nl} = \frac{1}{n^{l+2}}\,\frac{2^{l+1}}{(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{l+\frac{3}{2}}.$$

Numărul cuantic radial n_r coincide cu numărul cuantic radial din (6.36), care satisface condiţia $n_r = n - k$. Datorită prezenţei factorului r^l, pentru $l = 0$, $R_{n0}(0) \neq 0$ şi pentru $l > 0$, $R_{nl}(0) = 0$ (vezi mai sus, p. 205), ceea ce este esenţial în studiul interacţiunii păturilor electronice cu nucleul; această interacţiune este mare dacă electronul are o probabilitate considerabilă de a se găsi în apropierea nucleului, adică este mare pentru stările s (vezi cap. 16, p. 542).

În tabela 6.3 sînt date expresiile funcţiilor radiale (în variabile adimensionale, conform cu condiţia de normare $\int_0^\infty R_{nl}^2(\sigma)\,\sigma^2\,d\sigma = 1$) pentru valori ale lui n cuprinse între 1 şi 4 cum şi graficele corespunzătoare; numărul nodurilor funcţiei $R_{nl}(r)$ este $n - l - 1 = n_r$. Cu ajutorul acestor funcţii s-au construit graficele funcţiilor $D_{nl}(\sigma) = R_{nl}^2(\sigma)\,\sigma^2$ (fig. 6.7).

Funcţiile de undă unghiulare (funcţii proprii ale operatorului $\hat{M}_p^{(orb)}$), sînt nişte funcţii Laplace sferice şi au forma ($m = m_l$)

$$Y_{lm_l}(\theta,\varphi) = N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)\,e^{im\varphi} = N_{lm}\frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}}P_l(x)\,(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}\,e^{im\varphi}, \qquad (6.44)$$

* Funcţia radială se constată a fi reală, iar funcţia unghiulară, în general vorbind, este complexă; vezi tabelele 6.3 şi 6.4.

Tabela 6.3

Funcţiile radiale ale atomului de hidrogen

n	l	Funcţia de undă radială R_{nl}	Graficul
1	0	$2e^{-\sigma}$	
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}\,e^{-\frac{\sigma}{2}}\left(1-\frac{1}{2}\sigma\right)$	
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\,e^{-\frac{\sigma}{2}}\,\sigma$	
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3}}\,e^{-\frac{\sigma}{3}}\left(1-\frac{2}{3}\sigma+\frac{2}{27}\sigma^2\right)$	
	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}}\,e^{-\frac{\sigma}{3}}\,\sigma\left(1-\frac{1}{6}\sigma\right)$	
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\,e^{-\frac{\sigma}{3}}\,\sigma^2$	
4	0	$\frac{1}{4}\,e^{-\frac{\sigma}{4}}\left(1-\frac{3}{4}\sigma+\frac{1}{8}\sigma^2-\frac{1}{192}\sigma^3\right)$	
	1	$\frac{1}{16}\sqrt{\frac{5}{3}}\,e^{-\frac{\sigma}{4}}\,\sigma\left(1-\frac{1}{4}\sigma+\frac{1}{80}\sigma^2\right)$	
	2	$\frac{1}{64\sqrt{5}}\,e^{-\frac{\sigma}{4}}\,\sigma^2\left(1-\frac{1}{12}\sigma\right)$	
	3	$\frac{1}{768\sqrt{35}}\,e^{-\frac{\sigma}{4}}\,\sigma^3$	

unde $P_l^{|m|}(\cos\vartheta)$ este produsul dintre polinomul de grad $l-|m|$, care se obţine prin $|m|$ diferenţieri în raport cu $x=\cos\vartheta$ ale polinomului lui Legendre $P_l(x)$ de gradul l şi $(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}=(1-\cos^2\theta)^{\frac{|m|}{2}}=(\sin\theta)^{|m|}$. Factorul de normare este $N_{lm}=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}$. Factorul $e^{im\varphi}$ reprezintă funcţia proprie a operatorului $M_{pz}^{(orb)}$ (vezi (3.38)).

Tabela 6.4

Funcţiile unghiulare pentru un cîmp de forţe cu simetrie sferică

l	m_l	Funcţiile de undă unghiulare $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\,1$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
	± 1	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta-\frac{1}{2}\right)$
	± 1	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\frac{1}{\sqrt{6}}\,3\cos\theta\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$
	± 2	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\frac{1}{\sqrt{24}}\,3\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$
3	0	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\left(\frac{5}{2}\cos^3\theta-\frac{3}{2}\cos\theta\right)$
	± 1	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\frac{1}{\sqrt{12}}\left(\frac{15}{2}\cos^2\theta-\frac{3}{2}\right)\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$
	± 2	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\frac{1}{\sqrt{120}}\,15\cos\theta\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$
	± 3	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\frac{1}{\sqrt{720}}\,15\sin^3\theta\, e^{\pm 3i\varphi}$

În tabela 6.4 sînt date expresiile funcţiilor unghiulare pentru valori ale lui l cuprinse între 0 şi 3.

* $P_0(x)=1$, $P_1(x)=x$, $P_2(x)=\frac{3}{2}x^2-\frac{1}{2}$, $P_3(x)=\frac{5}{2}x^3-\frac{3}{2}x$, ...

Funcţiile $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ şi $Y_{l,-m}(\theta,\varphi)$ diferă numai prin semnul exponentului din $e^{im\varphi}$. Pătratul modulului funcţiei unghiulare (6.44) este $N_{lm}^2(P_l^{|m|}(\cos\theta))^2$, adică nu depinde de φ şi este acelaşi pentru stările cu $m_l=m$ şi $m_l=-m$; valorile lui relative sînt reprezentate grafic în figura 6.8.

Folosind funcţiile de undă (6.43) şi (6.44), se poate găsi, ţinînd seama de (6.41) şi (6.42), distribuţia globală a densităţii electronice, arătată în figura 6.5.

§ 6.4. REGULILE DE SELECŢIE ŞI PROBABILITĂŢILE TRANZIŢIILOR PENTRU ATOMI CU UN SINGUR ELECTRON

Să analizăm acum regulile de selecţie şi probabilităţile tranziţiilor pentru un atom cu un singur electron. Cu această ocazie nu vom ţine seama, ca şi în paragrafele precedente, de structura fină a nivelelor şi ne vom limita la cazul radiaţiei de dipol, ca fiind cea mai importantă. Practic vorbind, în cazul atomului de hidrogen şi al ionilor hidrogenoizi se observă numai radiaţia de dipol.

Pentru numărul cuantic principal n sînt posibile orice variaţii, ceea ce conduce la apariţia unor serii ai căror termeni superiori pot corespunde unor variaţii foarte mari $\Delta n=n_2-n_1$. Este drept că, o dată cu creşterea lui Δn, probabilitatea tranziţiilor scade treptat (vezi mai jos, p. 218).

Pentru numărul cuantic azimutal are loc regula de selecţie

$$\Delta l=\pm 1. \tag{6.45}$$

Această regulă de selecţie rezultă din regula de selecţie $\Delta J=0, \pm 1$ (vezi (4.156)) pentru numărul cuantic J, care determină mărimea momentului mecanic, şi din regula de selecţie (4.153), care interzice, în cazul radiaţiei de dipol, tranziţii între stări cu aceeaşi paritate. După cum se poate arăta, toate stările cu l par (adică $l=0, 2, 4, \ldots$) sînt pare, iar toate stările cu l impar (adică cu $l=1, 3, 5, \ldots$) sînt impare; în particular, stările s şi d sînt stări pare, iar stările p şi f impare. De aceea tranziţiile cu $\Delta l=0$ sînt interzise, ceea ce şi conduce, ţinînd seama de regula de selecţie (4.156) care interzice variaţii cu $|\Delta l|>1$, la (6.45).

Proprietăţile de paritate ale stărilor în funcţie de paritatea lui l se determină din aspectul funcţiilor unghiulare (6.44), care sînt pare pentru l par şi impare pentru l impar. De acest lucru ne putem convinge cu uşurinţă dacă ţinem seama de faptul că coordonatele unghiulare θ şi φ se transformă în cazul oglindirii tuturor coordonatelor în origine ($x'=-x$, $y'=-y$, $z'=-z$) după legea $\theta'=\pi-\theta$, $\varphi'=\pi+\varphi$, fapt în virtutea căruia $\cos\theta'=-\cos\theta$ şi $\sin\theta'=\sin\theta$, $e^{im\varphi'}=(-1)^m e^{im\varphi}$. De aceea funcţia $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ pentru $l=0, 2, \ldots$ este pară, iar pentru $l=1, 3, \ldots$ impară. Proprietăţile de mai sus se pot obţine şi mai simplu dacă funcţiile sferice se reprezintă în formă maxwelliană ca nişte potenţiale de multipoli de ordinul 2^l (vezi p. 113):

$$\frac{1}{l!}r^{l+1}\frac{\partial^l\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x^\alpha\,\partial y^\beta\,\partial z^\gamma}\quad(\alpha+\beta+\gamma=l), \tag{6.46}$$

unde r este distanţa faţă de multipol a punctului de coordonate x, y, z în care se determină potenţialul. Cu ocazia oglindirii în origine, adică cu ocazia inversării semnului tuturor coordo-

natelor, expresia (6.46) îşi păstrează semnul în cazul unui $l = \alpha + \beta + \gamma$ par şi îl schimbă în caz contrar. Funcţiile $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ reprezintă nişte combinaţii liniare ale funcţiilor (6.46) referitoare la valoarea dată l şi care au aceleaşi proprietăţi de simetrie.

În conformitate cu regula de selecţie (6.45), stările s se combină doar cu stările p, stările p se combină atît cu stările s, cît şi cu stările d, stările d se combină atît cu stările p, cît şi cu stările f ş.a.m.d. Această situaţie se poate prezenta sub forma următoarei scheme :

$$\begin{matrix} s & & p & & d & & f \\ & \times & & \times & & \times & \\ s & & p & & d & & f \end{matrix} \tag{6.47}$$

Regula de selecţie pentru numărul cuantic azimutal joacă un rol foarte important în spectroscopia atomică şi pe viitor o vom întîlni de foarte multe ori.

Pentru numărul cuantic orbital magnetic m_l, regula de selecţie, în conformitate cu (4.157), este de forma

$$\Delta m_l = 0, \quad \pm 1, \tag{6.48}$$

adică m_l îşi poate păstra valoarea sau să şi-o schimbe cu ± 1.

Demonstrarea regulei de selecţie (4.157) a fost dată în § 4.8 tocmai pentru cazul momentului orbital (vezi nota de la p. 138), deoarece s-a pornit de la forma explicită a funcţiilor de undă ale operatorului $\hat{M}_{pz}^{(orb)} = \hbar l_z$.

Regula de selecţie (6.48) este şi ea destul de importantă ; în particular, ea este esenţială la considerarea efectului Zeeman în cîmpuri intense (vezi cap. 14, p. 467).

În conformitate cu regulile de selecţie (6.45) şi (6.48), pentru tranziţiile dintre nivele cu anumite valori $n = n_1$ şi $n = n_2$, adică pentru diverse linii spectrale cu frecvenţe (6.14), se combină între ele doar stările pentru care avem simultan $\Delta l = \pm 1$ şi $\Delta m_l = 0, \pm 1$. Tranziţiile permise sînt arătate în schema din figura 6.9 ; la stînga sînt indicate valorile numerelor cuantice n şi l, iar la dreapta cele ale numărului cuantic m_l. Obţinem cîte trei componente posibile pentru tranziţiile de pe nivelul $n = 1$, adică pentru termenii seriei Lyman, şi cîte 12 componente pentru tranziţiile de pe nivelul $n = 2$, adică pentru termenii seriei Balmer *.

În cazul unui atom cu un singur electron, pentru tranziţiile $n_1l_1 - n_2l_2$ se pot deduce formule generale care să determine valorile tăriilor oscilatorilor şi cele ale probabilităţilor de emisie şi absorbţie, ceea ce, conform cu (4.117) şi (4.45) — (4.47), se reduce la calculul, pe baza mecanicii cuantice, al momentelor de dipol pentru tranziţiile $\mathbf{P}_{i\alpha, k\beta} = \mathbf{P}_{n_2l_2m_2, n_1l_1m_1}$ şi al tăriilor tranziţiilor $S_{ij}^{(dip)} = S_{n_2l_2, n_1l_1}^{(dip)} = \sum_{m_1m_2} |\mathbf{P}_{n_2l_2m_2, n_1l_1m_1}|^2$. Momentele de

* La luarea în considerare a spinului, în locul fiecărei stări cu l şi m_l daţi se obţin două stări cu $m_s = \pm \frac{1}{2}$. La neglijarea interacţiunii spin-orbită are loc regula de selecţie $\Delta m_s = 0$ şi dublarea numărului stărilor conduce pur şi simplu la dublarea numărului tranziţiilor posibile.

dipol ale tranziţiilor $\mathbf{P}$ sînt invers proporţionale cu Z, ceea ce este legat de modificarea scării distanţelor pentru termenii şirului izoelectronic (6.1) (vezi (6.29) şi p. 207) şi în mod corespunzător tăriile corespunzătoare tranziţiilor S sînt invers proporţionale cu Z^2. În conformitate cu (6.14), frecven-

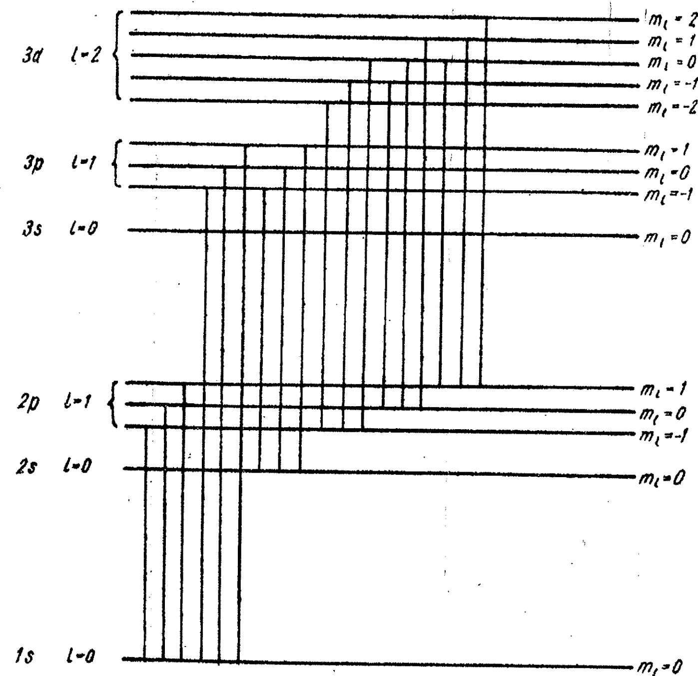


Fig. 6.9. — Tranziţiile permise între nivele cu valori diferite ale lui n, l şi m_l.

ţele tranziţiilor sînt proporţionale cu Z^2 ; de aceea, pentru tăriile oscilatorilor f, probabilităţile spontane A şi probabilităţile tranziţiilor forţate B avem

$$f \sim \nu S \sim Z^0 = 1, \quad A \sim \nu^3 S \sim Z^4, \quad B \sim S \sim Z^{-2}. \tag{6.49}$$

În felul acesta, în cazul *unor tranziţii analoge în atomi cu un singur electron, tăriile oscilatorilor sînt aceleaşi*, lucru perfect explicabil, deoarece tăriile oscilatorilor reprezintă *probabilităţile relative* ale tranziţiilor (vezi (4.104)).

În tabela 6.5 sînt date valorile numerice ale tăriilor oscilatorilor pentru tranziţiile $n_il_i - nl$ într-un atom cu un singur electron (pentru valorile $n = 1, 2, 3$), calculate după formulele (4.117) (vezi [134], § 63).

Tabela 6.5

Valorile tăriilor oscilatorilor pentru atomul de hidrogen

Starea inițială $n_i l_i$	1s	2s	2p		3s	3p		3p	
Starea finală nl	np	np	ns	nd	np	ns	nd	np	nf
$n = 1$	—	—	−0,139	—	—	−0,026	—	—	—
$n = 2$	0,4162	—	—	—	−0,041	−0,142	—	−0,417	—
$n = 3$	0,0791	0,4249	0,014	0,696	—	—	—	—	—
$n = 4$	0,0290	0,1028	0,0031	0,122	0,484	0,032	0,619	0,011	1,016
$n = 5$	0,0139	0,0419	0,0012	0,044	0,121	0,007	0,139	0,0022	0,156
$n = 6$	0,0078	0,0216	0,0006	0,022	0,052	0,003	0,056	0,0009	0,053
$n = 7$	0,0048	0,0127	0,0003	0,012	0,027	0,002	0,028	0,0004	0,025
$n = 8$	0,0032	0,0081	0,0002	0,008	0,016	0,001	0,017	0,0002	0,015
Suma de la $n = 9$ la ∞	0,0110	0,0269	0,0007	0,024	0,048	0,002	0,045	0,0007	0,037
Întregul spectru discret	0,5650	0,6489	−0,119	0,928	0,707	−0,121	0,904	−0,402	1,302
Spectrul continuu	0,4350	0,3511	0,008	0,183	0,293	0,010	0,207	0,002	0,098
Suma	1,000	1,000	−0,111	1,111	1,000	−0,111	1,111	−0,400	1,400
			1,000			1,000		1,000	

Aceste valori sînt pozitive pentru $n > n_j$ (tăriile oscilatorului pentru absorbție) și negative pentru $n < n_j$ (tăriile oscilatorului pentru emisie).

În afara tăriilor oscilatorului pentru tranziții pe nivele discrete, în tabelă sînt date tăriile oscilatorilor pentru tranziții pe nivele continue, situate deasupra limitei de ionizare. Numai la luarea în considerare a acestor tării ale oscilatorilor se respectă regula sumelor (4.118), conform căreia suma tăriilor oscilatorilor, corespunzătoare tuturor tranzițiilor posibile de pe un nivel dat, este egală cu unitatea.

După cum arată studierea tabelei, o dată cu creșterea lui n tăriile oscilatorului scad rapid, reprezentînd cîteva zecimi pentru tranziții între nivele profunde și cîteva sutimi sau miimi pentru tranziții pe nivele mai înalte.

Conform cu (4.120), în tabelă sînt date tăriile medii ale oscilatorilor, legate de probabilitățile de emisie și absorbție spontană prin formulele*

$$A_{ik} = -\frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{m_e c^2}\bar{f}_{ik}, \quad B_{ki} = \frac{\pi e^2}{h m_e \nu}\bar{f}_{ki}. \tag{6.50}$$

Efectuînd calculul în cadrul mecanicii cuantice se determină direct momentele de dipol ale tranzițiilor $(P_\lambda)_{n_2 l_2 m_2,\, n_1 l_1 m_1}$ $(\lambda = x, y, z)$, adică elementele de matrice de tipul (4.53). Pentru componenta momentului de dipol după axa z, $P_z = -ez = -er\cos\theta$, obținem, de exemplu, ținînd seama și de (6.40),

$$(P_z)_{n_2 l_2 m_2,\, n_1 l_1 m_1} = -e\int \psi^*_{n_2 l_2 m_2}(r, \theta, \varphi)\, z\psi_{n_1 l_1 m_1}(r, \theta, \varphi)\, r^2\, dr\, d\Omega =$$
$$= -e\int_0^\infty R_{n_2 l_2}(r)\, r^3 R_{n_1 l_1}(r)\, dr \int Y^*_{l_2 m_2}(\theta, \varphi)\, Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi)\cos\theta \sin\theta\, d\theta\, d\varphi \tag{6.51}$$

și dat fiind că integrala după funcțiile unghiulare se calculează cu ușurință (ea diferă de zero doar pentru $m_2 = m_1$ și $l_2 = l_1 \pm 1$, ceea ce și dă regula de selecție (vezi § 4.8)), calculul se reduce la găsirea integralelor radiale

$$\int_0^\infty R_{n_2 l_2}(r)\, r^3 R_{n_1 l_1}\, dr. \tag{6.52}$$

Tot aceste integrale intervin sub formă de factori în elementele de matrice ale componentelor P_x și P_y ale momentului de dipol. Însă, în virtutea echivalenței axelor x, y, z, pentru un atom liber este suficient să calculăm elementele de matrice (6.51) (vezi (4.57)); determinînd cu ajutorul formulei $S^{(\mathrm{dip})}_{n_2 l_2,\, n_1 l_1} = 3\sum_{m_1, m_2} |(P_z)_{n_2 l_2 m_2,\, n_1 l_1 m_1}|^2$ tăria S corespunzătoare tranziției, putem găsi, conform cu (4.117) și (4.120), tăriile căutate ale oscilatorilor**.

Cu ajutorul tăriilor oscilatorilor se găsesc cu ușurință și probabilitățile tranzițiilor. În tabela 6.6 sînt date probabilitățile tranzițiilor spontane pentru atomul de hidrogen de pe nivelele superioare cu valorile $n_i l_i$ date, unde $n_i = 2, 3, 4$ pe nivele inferioare cu diverse valori $n_k l_k$ $(n_k < n_i,\ l_k =$

* În prima formulă s-a ținut seama de faptul că tăria oscilatorului pentru emisie este negativă.

** Amănunte în legătură cu calculul tăriilor oscilatorilor și a probabilităților tranzițiilor se pot găsi în monografia lui Bethe și Salpeter [134].

$= l_i \pm 1$). În tabelă sînt date atît probabilităţile anumitor tranziţii, cît şi sumele $\sum_k A_{ik} = A_i$ ale probabilităţilor tranziţiilor de pe nivelul E_i pe toate nivelele E_k pentru care aceste probabilităţi sînt diferite de zero. Conform cu (4.16), mărimea inversă lui A_i este egală cu timpul de viaţă τ_i al atomului aflat pe nivelul E_i; valorile corespunzătoare ale timpului de viaţă sînt date în ultima coloană a tabelei. Afară de aceasta, în tabelă sînt date valorile medii ale probabilităţilor de tranziţie spontană de pe un nivel cu o valoare dată a lui n. Ele au fost obţinute prin medierea valorilor probabilităţilor tranziţiilor de pe nivele care au, pentru un n dat, diverse valori l (din cauza degenerării în raport cu l, aceste nivele au aceeaşi energie), după formula

$$A_n = \frac{\sum g_l A_{nl}}{\sum g_l} = \frac{1}{n^2} \sum_l (2l + 1) A_{nl}, \qquad (6.53)$$

cu luarea în considerare a ponderilor statistice g_l ale diverselor nivele.

Tabela 6.6

Probabilităţile tranziţiilor spontane A_{ik} pentru atomul de hidrogen (în 10^8 s — 1)

Starea iniţială $l_i n_i$	Starea finală $n_k l_k$				Suma probabilităţilor	Timpul de viaţă 10^{-8}s
	Tipul stării	$n_k = 1$	$n_k = 2$	$n_k = 3$		
2s	np	—	—	—	0	∞
2p	ns	6,25	—	—	6,25	0,16
$n_i = 2$	media	4,69	—	—	4,69	0,21
3s	np	—	0,063	—	0,063	16
3p	ns	1,64	0,22	—	1,86	0,54
3d	np	—	0,64	—	0,64	1,56
$n_i = 3$	media	0,55	0,43	—	0,98	1,92
4s	np	—	0,025	0,018	0,043	23
4p	{ ns	0,68	0,095	0,030	} 0,81	1,24
	{ nd	—	—	0,003		
4d	np	—	0,204	0,070	0,274	3,65
4f	nd	—	—	0,137	0,137	7,3
$n_i = 4$	media	0,128	0,083	0,089	0,299	3,35

În tabelă sînt indicate, de asemenea, timpurile de viaţă corespunzătoare probabilităţii medii. Probabilităţile medii sînt importante dacă distribuţia atomilor după nivele de energie cu diverşi l, pentru un n dat, rămîne tot timpul proporţională cu ponderile lor statistice $g_l = 2l + 1$, situaţie care va avea loc în cazul unui număr mare de ciocniri.

Probabilităţile tranziţiilor descresc o dată cu creşterea numărului cuantic principal n_i al nivelului superior, iar pentru un n_i dat o dată cu

creşterea numărului cuantic principal n_k al nivelului inferior. Pentru aceleaşi valori n_i şi n_k, ele cresc o dată cu creşterea numărului cuantic azimutal l_i al nivelului superior. Calculul dă, pentru probabilităţile tranziţiilor dintre nivele mai profunde, valori de ordinul 10^8 s^{-1}; acestora le corespund timpuri de viaţă τ de ordinul 10^{-8} s. Cea mai mare probabilitate de tranziţie ($A = 6{,}25 \cdot 10^8$s^{-1}) şi cel mai mic timp de viaţă ($\tau = 0{,}16 \cdot 10^{-8}$ s) se obţin pentru tranziţia 1s = 2p, adică pentru primul termen al seriei Lyman.

Probabilităţile tranziţiilor spontane pentru ionii hidrogenoizi se obţin, în conformitate cu (6.49), prin înmulţirea cu Z^4 a valorilor trecute în tabela 6.6; timpurile de viaţă se micşorează în acest caz în mod corespunzător de Z^4 ori.

Calculul valorilor A_{ik} pentru atomul de hidrogen se face după prima formulă (6.50), utilizînd valorile f ale tăriilor oscilatorilor din tabela 6.5. În acelaşi timp trebuie ţinut seama de faptul că $f_{ik} = -\frac{g_k}{g_i} f_{ki}$ (vezi (4.114)).

§ 6.5. STRUCTURA FINĂ A NIVELELOR DE ENERGIE ŞI A LINIILOR SPECTRALE

Pînă în prezent am neglijat influenţa spinului electronului asupra energiei atomului. Existenţa spinului condiţionează, în cazul atomilor cu un singur electron, *structura fină* a nivelelor de energie şi *structura fină* a liniilor spectrale ce se obţin cu ocazia tranziţiilor dintre aceste nivele în conformitate cu formula fundamentală (6.14).

Considerarea structurii fine a nivelelor de energie şi a liniilor spectrale ale atomului de hidrogen şi ale ionilor hidrogenoizi prezintă un interes deosebit. Tot astfel după cum deducerea formulei lui Bohr (6.13) pentru nivelele de energie a constituit verificarea mecanicii cuantice nerelativiste, a ecuaţiei ei fundamentale, ecuaţia lui Schrödinger, deducerea formulelor riguroase pentru structura fină, condiţionată de efectele relativiste, a constituit o verificare a mecanicii cuantice relativiste, a ecuaţiei ei fundamentale, ecuaţia lui Dirac. În acelaşi timp s-au observat abateri de la teoria lui Dirac, care aveau o mare importanţă principială şi puteau fi explicate cu ajutorul electrodinamicii cuantice (vezi § 6.6, p. 227).

Vom analiza la început problema caracterizării nivelelor de energie, cu luarea în considerare a interacţiunii spin-orbită.

Datorită interacţiunii spin-orbită, momentul orbital al electronului $\mathbf{l}$ se compune cu momentul de spin s, dînd un moment total

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}, \qquad (6.54)$$

a cărui mărime este determinată de *numărul cuantic intern* j, care poate lua valori semiîntregi (vezi 2.21) — (2.24) şi tabela 2.1, p. 55).

$$j = l + \frac{1}{2}, \quad j = l - \frac{1}{2} (l \geqslant 1), \quad j = s = \frac{1}{2} (l = 0). \qquad (6.55)$$

În mod corespunzător, valoarea proiecţiei j_z a vectorului $\mathbf{j}$ se determină cu ajutorul numărului *cuantic magnetic total* m_j, care poate lua $2j+1$ valori, cuprinse între j şi $-j$. În locul ansamblului de numere cuantice (6.7), obţinem ansamblul de numere cuantice

$$n,\ l,\ j,\ m_j; \tag{6.56}$$

atragem atenţia că energia atomului liber nu trebuie să depindă de m_j, adică, pentru un nivel cu valori n, l şi j date, gradul de degenerescenţă este $g_j = 2j+1$.

Menţionăm că numărul stărilor independente pentru n şi l daţi este egal, ca şi înainte, cu $2(2l+1)$. Într-adevăr, pentru $j = l + 1/2$ se obţin $2j+1 = 2l+2$ stări, iar pentru $j = l - 1/2$ se obţin $2j+1 = 2l$ stări, adică în total $4l+2 = 2(2l+1)$ stări. Avem un caz particular al relaţiei generale (3.35) ($J_1 = l_1$, $J_2 = 1/2$, $J = j$).

Este important faptul că în cazul general energia atomului cu un singur electron, cu luarea în considerare a interacţiunii spin-orbită, trebuie să depindă de numerele cuantice l şi j.

Dependenţa energiei atomului de j în cazul unor n şi l daţi se poate înţelege cu uşurinţă pe baza reprezentărilor intuitive cu privire la interacţiunea magnetică dintre spinul electronului şi momentul orbital (interacţiunea spin-orbită de tipul (l,s)). Electronul, rotindu-se în jurul nucleului, creează un moment mecanic orbital $\mathbf{l}$ şi un moment magnetic orbital proporţional cu el $\boldsymbol{\mu}_l = -\mu_B \mathbf{l}$ (vezi (2.48)). Pe de altă parte, în afara momentului mecanic de spin propriu $\mathbf{s}$, electronul mai are şi un moment magnetic de spin propriu $\boldsymbol{\mu}_B = -2\mu_B \mathbf{s}$ (vezi (2.55)). Momentul orbital şi momentul magnetic de spin interacţionează între ele; această interacţiune depinde de orientarea reciprocă a momentelor $\mathbf{l}$ şi $\mathbf{s}$, prin urmare de mărimea j a momentului cinetic total $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ (vezi § 2.6, p. 71). Valoarea $j = l + 1/2$ corespunde orientării paralele ale lui $\mathbf{l}$ şi $\mathbf{s}$, valoarea $j = l - 1/2$ orientării antiparalele. Pentru $j = l + 1/2$ şi $j = l - 1/2$ energiile sînt diferite, obţinîndu-se o despicare a nivelului cu n şi l daţi în două nivele. O asemenea despicare în două nivele — *despicarea de dubleţi* — se observă sub formă pură în cazul atomilor metalelor alcaline cu un singur electron exterior, a cărui energie depinde nu numai de n, ci şi de l. Această despicare de dubleţi va fi discutată pe larg în § 8.4. Pentru atomul de hidrogen, situaţia se complică prin aceea că, în aproximaţia nerelativistă, energia depinde doar de n, nu şi de l. Adaosul de energie, care depinde de l şi are acelaşi ordin de mărime cu valoarea despicării de dubleţi, se obţine dacă se ţine seama de dependenţa masei de viteză ca o mică corecţie la rezolvarea problemei nerelativiste. Tocmai la luarea în considerare a dependenţei masei de viteză în cadrul teoriei lui Bohr a orbitelor eliptice, Sommerfeld a obţinut pentru prima oară formula pentru structura fină, formulă conform căreia un nivel cu un n dat se despică în n subnivele corespunzătoare diverselor valori ale numărului cuantic azimutal din teoria lui Bohr $k = l + 1$. Corecţia $\Delta E_{n,k}$ care se aduce energiei (6.13) s-a obţinut a fi egală cu [10]

$$\Delta E_{n,k} = -\frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n}\right), \tag{6.57}$$

unde α este constanta structurii fine (vezi (6.31)). Tot la această formulă conduce în mod direct teoria lui Dirac (vezi mai jos, p.223), conform căreia se obţine de asemenea despicarea unui nivel cu un n dat în n subnivele. În cadrul mecanicii cuantice nerelativiste, aceeaşi formulă se obţine dacă se ţine seama atît de dependenţa energiei de l din cauza variaţiei masei cu viteza, cît şi de despicarea de dubleţi a nivelului cu l dat ca urmare a interacţiunii spin-orbită.

Să analizăm mai în amănunt nivelele posibile de energie ale atomului de hidrogen pentru un n dat, nivele care se deosebesc prin valorile lui l şi j.

În conformitate cu (6.55), pentru $l = 0$, $j = s = 1/2$ şi se obţine *o singură* valoare j, iar pentru toatele celelalte valori ale lui l se obţin cîte *două* valori: $j = l + 1/2$ şi $j = l - 1/2$ (pentru $l = 1$, $j = 1/2$ şi $j = 3/2$; pentru $l = 2$, $j = 3/2$ şi $j = 5/2$ ş.a.m.d.). Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive avem de-a face cu o compunere a momentelor mecanice, reprezentată în figura 6.10. Momentul de spin se orientează fie paralel, fie antiparalel faţă de momentul orbital, adunîndu-se sau scăzîndu-se din acesta.

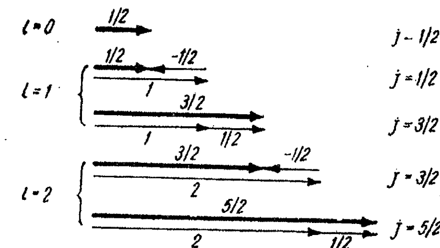


Fig. 6.10. — Compunerea momentului orbital cu cel de spin: săgeata plină reprezintă momentul rezultant $\mathbf{j}$.

Nivelele posibile de energie cu diverse valori ale lui l şi j pentru valori ale lui n cuprinse între 1 şi 4 sînt arătate schematic în figura 6.11. Numărul total al nivelelor cu diverse perechi de valori ale lui l şi j este $2n-1$. În acelaşi timp, j capătă n valori, variind de la $1/2$ la $n - 1/2$; fiecare valoare j se întîlneşte de cîte două ori, cu excepţia valorii *maxime*, egală cu $n - 1/2$, care se obţine o singură dată ($l = n - 1$, $j = l + 1/2 = n - 1/2$). Fiecare valoare l se întîlneşte şi ea de cîte două ori, cu excepţia valorii *minime*, egală cu zero şi care se obţine o singură dată ($j = 1/2$, $l = j - 1/2 = 0$). În felul acesta, stările pot fi grupate două cîte două, fie după valorile lui j, fie după valorile lui l, ceea ce în figură este arătat cu ajutorul acoladelor.

În figura 6.11 sînt date de asemenea notaţiile admise unanim pentru nivelele de energie ale unui atom cu un singur electron. Cifra din faţă indică valoare lui n. Cu ajutorul literelor majuscule S, P, D, F sînt notate valorile $l = 0, 1, 2, 3$ ale momentului mecanic orbital al atomului. Aşa cum am văzut (vezi (6.4)), stările electronului avînd valorile momentului orbital $l = 0, 1, 2, 3$ se numesc stări s, p, d, f. Pentru întreg atomul, valorile momentului orbital se notează de obicei cu literele majuscule $S, P, D, F, \ldots$ şi nu cu cele mici. În cazul atomului cu un singur electron, momentul orbital al întregului atom este, evident, în acelaşi timp şi momentul orbital al electronului *. La luarea în considerare a spinului, momentul total pentru

* În cazul general al atomului cu mai mulţi electroni, momentul orbital al întregului atom este egal cu suma momentelor orbitale ale diverşilor electroni, şi valoarea lui, în general vorbind, diferă de valorile momentelor orbitale ale diverşilor electroni individuali (vezi capitolul 9, p. 292).

fiecare valoare dată l a momentului orbital capătă două valori, $j = l - 1/2$ şi $j = l + 1/2$, şi în felul acesta în locul fiecărui nivel avem cîte două nivele: un dublet. Lucrul acesta se însemnă cu ajutorul indicelui 2, scris în stînga sus *. Indicele din dreapta jos indică valoarea numărului cuantic j. Cu

n	l	j		H	He^+
4	3	7/2	$4^2F_{7/2}$		
		5/2	$4^2F_{5/2}$	0,0075 cm⁻¹	0,12 cm⁻¹
	2	5/2	$4^2D_{5/2}$		
		3/2	$4^2D_{3/2}$	0,015 cm⁻¹	0,24 cm⁻¹
	1	3/2	$4^2P_{3/2}$		
		1/2	$4^2P_{1/2}$	0,046 cm⁻¹	0,73 cm⁻¹
	0	1/2	$4^2S_{1/2}$		
3	2	5/2	$3^2D_{5/2}$		
		3/2	$3^2D_{3/2}$	0,036 cm⁻¹	0,57 cm⁻¹
	1	3/2	$3^2P_{3/2}$		
		1/2	$3^2P_{1/2}$	0,108 cm⁻¹	1 72 cm⁻¹
	0	1/2	$3^2S_{1/2}$		
2	1	3/2	$2^2P_{3/2}$		
		1/2	$2^2P_{1/2}$	0,366 cm⁻¹	5,86 cm⁻¹
	0	1/2	$2^2S_{1/2}$		
1	0	1/2	$1^2S_{1/2}$		

Fig. 6.11. – Nivelele de energie ale atomului de hidrogen pentru diversele valori ale lui n, l şi j.

ajutorul acestui indice se notează de obicei valoarea momentului total al atomului; în cazul de faţă, momentul total al atomului coincide cu momentul total al electronului **.

* Acest indice arată numărul orientărilor posibile ale spinului (multiplicitatea), egal în general cu $\varkappa = 2S + 1$, unde S reprezintă valoarea spinului pentru întregul atom (notat de asemenea cu literă majusculă). În cazul de faţă, $S = s = 1/2$ şi $\varkappa = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$. De aceea indicele 2 se scrie şi pentru starea S ($L = l = 0$, căruia îi corespunde o singură valoare $j = l + 1/2 = 1/2$.

** În cazul general al atomului cu mai mulţi electroni, ca şi în cazul momentelor orbitale, valorile lor nu coincid. Menţionăm că este vorba de momentul total, care reprezintă suma momentelor electronice orbitale şi de spin, sumă care nu include însă momentul de spin al nucleului (vezi § 6.1, p. 192).

De exemplu, simbolul $3^2D_{3/2}$ reprezintă nivelul cu $n = 3$, $l = 2$ şi $j = 3/2$, simbolul $4^2S_{1/2}$ reprezintă nivelul cu $n = 4$ $l = 0$ şi $j = 1/2$ ş.a.m.d.

Numărul nivelelor pentru un n dat egal cu $2n - 1$ se obţine dacă energia depinde atît de valoarea lui j, cît şi de valoarea lui l. *În conformitate cu teoria lui Dirac* (mecanica cuantică relativistă), se constată că *pentru o valoare dată a lui n energia depinde de valoarea lui j, însă nu depinde de valoarea lui l.* Fiecare nivel cu un n dat trebuie să se despice în n subnivele, corespunzătoare valorilor lui j cuprinse între 1/2 şi $n - 1/2$. Energiile pentru fiecare pereche de nivele ($2^2S_{1/2}$, $2^2P_{1/2}$), ($3^2S_{1/2}$, $3^2P_{1/2}$), ($3^2P_{3/2}$, $3^2D_{3/2}$) ş.a.m.d. cu aceleaşi valori ale lui j coincid în teoria lui Dirac.

Corecţia ΔE_{nj} ce se aduce energiei E_n, determinată cu ajutorul formulei (6.13), este egală cu

$$\Delta E_{nj} = -\frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right). \tag{6.58}$$

Această corecţie este o funcţie de numărul cuantic j. În formula (6.58) intervine *constanta* adimensională α *a structurii fine* (vezi § 6.3, p. 202)

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137{,}0373 \pm 0{,}0006}. \tag{6.59}$$

Raportul $|\Delta E_{nj}|/|E_n|$ are ordinul de mărime

$$\frac{|\Delta E_{nj}|}{|E_n|} \sim \frac{\alpha^2 Z^2}{n}. \tag{6.60}$$

Dat fiind că $\alpha \approx \frac{1}{137}$ şi $\alpha^2 = \frac{1}{18\,800}$, pentru $Z = 1$ acest raport este de ordinul cîtorva sutimi de miimi şi, în funcţie de j, se obţine *structura fină* a nivelului de energie cu un n dat. De aceea α poartă denumirea de constantă a structurii fine.

Diferenţa de energie $\delta_{j,\,j+1}$ dintre nivelele cu $j + 1$ şi j este

$$\delta_{j,\,j+1} = \Delta E_{n,\,j+1} - \Delta E_{nj} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)\left(j + \frac{3}{2}\right)}. \tag{6.61}$$

În particular

$$\delta_{1/2,\,3/2} = \Delta E_{n,\,3/2} - \Delta E_{n,\,1/2} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{2n^3}. \tag{6.62}$$

Pentru nivelul atomului de hidrogen cu $n = 2$ se obţine o despicare egală cu

$$\delta_{1/2,\,3/2} = \Delta E_{2,\,3/2} - \Delta E_{2,\,1/2} = \frac{R\alpha^2}{16} = 0{,}366\ \text{cm}^{-1}. \tag{6.63}$$

Această mărime este foarte mică în comparație cu diferențele de energie ale nivelelor cu n diferiți. Pentru tranziții între nivelele cu $n = 2$ și $n = 3$, adică pentru prima linie a seriei Balmer (H_α), $\lambda = 6\,563$ Å, $\nu = 15\,234$ cm^{-1}, prin urmare despicarea relativă a liniei ca urmare a dublării nivelului $n = 2$ ($j = 1/2, 3/2$) este de aproximativ $\dfrac{1}{40\,000}$.

Destul de importantă este dependența structurii fine de n și mai ales de Z. După cum se vede din formula (6.61), valoarea absolută a despicării descrește rapid o dată cu creșterea lui n (invers proporțional cu n^3), iar o dată cu creșterea lui Z, adică la trecerea de la atomul neutru de hidrogen ($Z = 1$) la ionii He II, Li III ș.a.m.d. ($Z = 2, 3, \ldots$), crește foarte rapid (proporțional cu Z^4). În comparație cu atomul de hidrogen, pentru aceeași valoare a lui n, despicarea corespunzătoare la He II crește de 16 ori, pentru Li III de 81 de ori, pentru Be IV de 256 de ori, pentru nivelul $n = 2$ reprezentînd respectiv 5,85 cm^{-1}, 29,6 cm^{-1} și 94 cm^{-1}. Despicarea relativă, așa cum o arată formula (6.60), se modifică mai lent, însă scade și ea o dată cu creșterea lui n (invers proporțional cu n) și crește o dată cu creșterea lui Z (proporțional cu Z^2).

În partea dreaptă a figurii 6.11 sînt arătate despicările nivelelor $n = 2, 3$ și 4 (nivelul $n = 1$ nu se despică) și sînt date valorile diferențelor $\delta_{j,j+1}$ pentru atomul de hidrogen și pentru atomul ionizat de heliu, calculate după formula (6.61).

Cunoscînd despicările nivelelor cu valori date ale lui n, se poate determina cu ușurință structura fină a liniilor spectrale care se obțin cu ocazia tranzițiilor dintre nivelele $n = n_1$ și $n = n_2$. Componentele posibile de structură fină ale liniilor sînt date de regulile de selecție $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$ (vezi (6.45) și (4.156)), conform cărora sînt permise următoarele tranziții $j_1 - j_2$:

$$
\begin{array}{lllll}
1/2 - 1/2 & \left\{ {}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}\ (1) \right. & & & \\
1/2 - 3/2 & \left. {}^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}\ (2) \right. & \left\{ {}^2P_{1/2} - {}^2D_{3/2}\ (5) \right. & & \\
3/2 - 3/2 & & {}^2P_{3/2} - {}^2D_{3/2}\ (1) & & \\
3/2 - 5/2 & & \left. {}^2P_{3/2} - {}^2D_{5/2}\ (9) \right. & \left\{ {}^2D_{3/2} - {}^2F_{5/2}\ (14) \right. & \\
5/2 - 5/2 & & & {}^2D_{5/2} - {}^2F_{5/2}\ (1) & \\
5/2 - 7/2 & & & \left. {}^2D_{5/2} - {}^2F_{7/2}\ (20). \right. &
\end{array}
\qquad (6.64)
$$

Pe același rînd sînt trecute tranzițiile care, în virtutea independenței energiei de l, dau componente suprapuse.

Schema tranzițiilor și tabela corespunzătoare a despicării primei linii din seria Balmer, H_α ($n_2 = 3 \rightarrow n_1 = 2$), prezise de teoria lui Dirac sînt arătate în figura 6.12. Simbolurile nivelelor care coincid în baza acestei teorii sînt marcate cu ajutorul acoladelor.

Intensitățile relative ale diverselor componente se determină, în primul rînd, prin raportul probabilităților diverselor tranziții $n_1 l_1 \rightleftarrows n_2 l_2$ discutate în paragraful precedent (n_1 și n_2 sînt ficși, iar $l_1 = 0, 1, \ldots, n_1 - 1$; $l_2 = 0, 1, \ldots, n_2 - 1$) și, în al doilea rînd, prin valorile ponderilor statistice atît ale nivelelor inițiale, cît și ale celor finale. Populațiile lor sînt proporționale cu ponderile statistice $g = 2j + 1$ ale nivelelor inițiale. La l_1 și l_2 dați pentru diversele tranziții de pe nivele $j_1 = l_1 \pm 1/2$ pe nivelele $j_2 = l_2 \pm 1/2$, se obțin intensități relative care depind de ponderile statistice ale acestor nivele și sînt determinate după *regula sumei intensităților*. În conformitate cu această regulă, suma intensităților liniilor care apar cu ocazia tranzițiilor de pe nivelul j_1 pe nivelele $j_2 = l_2 \pm 1/2$ este proporțională cu $g_1 = 2j_1 + 1$, iar suma intensităților liniilor care apar cu ocazia tranzițiilor de pe nivelul j_2 pe nivelele $j_1 = l_1 \pm 1/2$ este proporțională cu $g_2 = 2j_2 + 1$.

Regula de mai sus constituie un caz particular al regulei sumei intensităților pentru multipleți, pe care o vom discuta mai tîrziu (vezi § 9.6, p. 323).

Pentru tranzițiile $S - P$, $P - D$ și $D - F$ din regula sumelor, se obțin intensitățile relative ale componentelor, indicate în paranteze în (6.64). Intensitatea liniei ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$ este de două ori mai mică decît intensitatea liniei ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}$, intensitățile liniilor ${}^2P_{1/2} - {}^2D_{3/2}$, ${}^2P_{3/2} - {}^2D_{3/2}$ și ${}^2P_{3/2} - {}^2D_{5/2}$ se găsesc în același raport ca numerele $5 : 1 : 9$, iar intensitățile liniilor ${}^2D_{3/2} - {}^2F_{5/2}$, ${}^2D_{5/2} - {}^2F_{5/2}$ și ${}^2D_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ se găsesc în același raport ca numerele $14 : 1 : 20$.

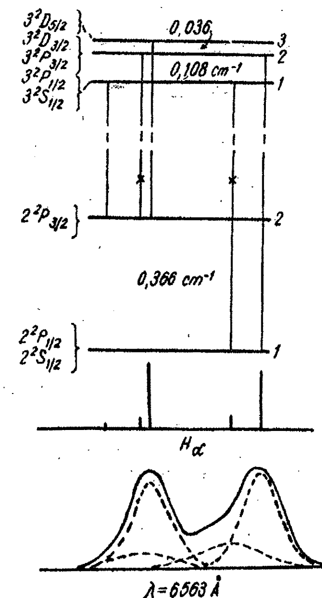


Fig. 6.12. — Schemele tranzițiilor și tabloul despicării pentru linia hidrogenului H_α, $\lambda = 6\,563$ Å.

Aceste rezultate se obțin în felul următor. Pentru tranzițiile ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$ și ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ de pe nivelele ${}^2P_{1/2}$ și ${}^2P_{3/2}$ pe un același nivel ${}^2S_{1/2}$ (fig. 6.13 *a*, tranzițiile 1 și 2), intensitățile sînt proporționale cu ponderile statistice ale nivelelor ${}^2P_{1/2}$ și ${}^2P_{3/2}$, egale cu $g_{1/2} = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ și $g_{3/2} = 2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 4$, adică intensitatea relativă a componentelor este $1 : 2$. Pentru tranzițiile ${}^2P_{1/2} - {}^2D_{3/2}$, ${}^2P_{3/2} - {}^2D_{3/2}$ și ${}^2P_{3/2} - {}^2D_{5/2}$ (fig. 6.13 *b*, tranzițiile 1, 2 și 3), intensitatea tranziției 1 se raportează la suma intensităților tranzițiilor 2 și 3 ca și ponderile nivelelor ${}^2P_{1/2}$ și ${}^2P_{3/2}$, adică în raportul $2 : 4$, iar suma intensităților tranzițiilor 1 și 2 se raportează la intensitatea tranziției 3 ca și ponderile nivelelor ${}^2D_{3/2}$ și ${}^2D_{5/2}$, adică ca $4 : 6$. În felul acesta,

$$\frac{I_1}{I_2 + I_3} = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}, \quad \frac{I_1 + I_2}{I_3} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3},$$

de unde $I_1 : I_2 : I_3 = 5 : 1 : 9$. În mod analog se obține raportul intensităților și pentru tranzițiile $D - F$.

Trebuie subliniat că raportul intensităților a două linii ce se obțin cu ocazia tranzițiilor de pe nivelul j_1 pe două nivele $j_2 = l_2 \pm \frac{1}{2}$ este egal cu raportul probabilităților corespunzătoare și că egalitatea raportului sumelor intensităților în cazul tranzițiilor de pe nivele $j_1 = l_1 \pm \frac{1}{2}$ pe nivele $j_2 = l_2 + \frac{1}{2}$ cu raportul ponderilor statistice $2\left(l_1 + \frac{1}{2}\right) + 1$ și $2\left(l_1 - \frac{1}{2}\right) + 1$ înseamnă egalitatea probabilităților corespunzătoare ale tranziției. Așa, de exemplu, cu ocazia

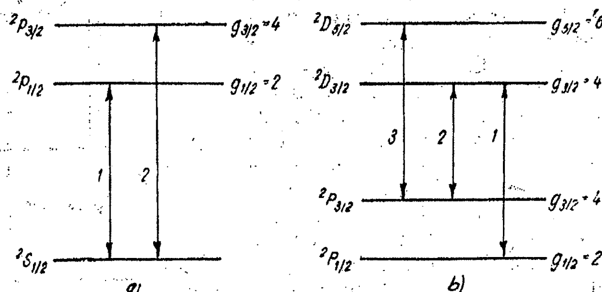


Fig. 6.13. — Greutățile statistice ale nivelelor și intensitățile tranzițiilor : *a* — tranziția $^2S - {}^2P$; *b* — tranziția $^2P - {}^2D$.

tranzițiilor $^2S_{1/2} \to {}^2P_{1/2}$ și $^2S_{1/2} \to {}^2P_{3/2}$ de pe nivelul $^2S_{1/2}$ pe nivelele $^2P_{1/2}$ și $^2P_{3/2}$, intensitățile și probabilitățile sînt în raportul 1 : 2 (în cazul fig. 6.13 *a*, acestea sînt tranziții în absorbție). Cu ocazia tranzițiilor inverse $^2P_{1/2} \to {}^2S_{1/2}$ și $^2P_{3/2} \to {}^2S_{1/2}$, raportul intensităților $\frac{I_{1/2}}{I_{3/2}} = \frac{1}{2}$*, iar raportul probabilităților $\frac{A_{1/2}}{A_{3/2}} = \frac{I_{1/2}}{2} : \frac{I_{3/2}}{4} = 1$, adică probabilitățile sînt aceleași (în cazul figurii 6.13 *a*, acestea sînt tranziții în emisie). Cu ocazia tranzițiilor de pe nivelele $^2D_{5/2}$ și $^2D_{3/2}$ pe nivelele $^2P_{3/2}$ și $^2P_{1/2}$ (fig. 6.13 *b*), $\frac{I_3}{I_1 + I_2} = \frac{6}{4} = \frac{3}{2}$ și $\frac{A_{5/2}}{A_{3/2}} = \frac{I_3}{6} : \frac{I_1 + I_2}{4} = 1$, adică iarăși probabilitățile sînt egale. În cazul emisiei spontane la probabilități egale corespund și timpuri de viață egale ale ambelor nivele cu $j = l \pm \frac{1}{2}$.

În figura 6.12 sînt arătate intensitățile relative ale componentelor în emisie, calculate luînd în considerare probabilitățile tranzițiilor $3l_1 \to 2l_2$ și ponderile statistice ale nivelelor (lungimea segmentelor este proporțională cu intensitățile componentelor).

Inițial, în domeniul optic nu se reușea să se rezolve complet structura fină a liniilor spectrale și să se verifice cu rigurozitate concluziile la care conduce teoria lui Dirac. Caracterul general al distribuției intensităților corespundea acestor concluzii ; în particular, pentru linia H_α se obțineau două maxime între care distanța era aproximativ egală cu distanța dintre componentele cele mai intense. Acest lucru era interpretat ca o confirmare a teoriei lui Dirac. Cercetările ulterioare cu privire la structura fină a nivelelor

* Dacă populațiile nivelelor sînt proporționale cu greutățile statistice.

atomului de hidrogen și a ionului de heliu au arătat însă existența unor abateri de la teoria lui Dirac și a fost observat un nou efect : deplasarea nivelelor. Acest fenomen, care prezintă un interes principial extrem de mare, este analizat în paragraful următor.

§ 6.6. DEPLASAREA NIVELELOR

Fenomenul de deplasare al nivelelor constă în aceea că perechile de nivele cu o valoare dată a lui j, care după teoria lui Dirac trebuie să se suprapună, în realitate prezintă energii diferite ; acest lucru are loc mai ales pentru perechile de nivele $n^2S_{1/2}$ și $n^2P_{1/2}$, datorită deplasării în sus a nivelelor S : $n^2S_{1/2}$*.

Tabloul real al structurii fine, cel mai bine studiat atît experimental, cît și teoretic pentru nivelul $n = 2$ al atomului de hidrogen, este arătat în figura 6.14. Pentru o distanță între nivelele $2^2P_{3/2}$ și $2^2P_{1/2}$ care practic coincide cu valoarea dată de teoria lui Dirac și egală cu 0,366 cm^{-1} (vezi fig. 6.14), nivelul $2^2S_{1/2}$ — se deplasează în sus cu 0,035 cm^{-1}, adică aproximativ cu 0,1 din distanța $2^2P_{3/2} - 2^2P_{1/2}$. Pentru nivelele pentru care $n > 2$, deplasarea există de asemenea, însă este mult mai mică, ca și toate distanțele dintre nivelele structurii fine. O dată cu creșterea sarcinii nucleului, adică o dată cu trecerea de la atomul de hidrogen la ionii hidrogenoizi, deplasarea crește oarecum proporțional cu Z^4, ca și scara structurii fine (vezi (6.61)). Cauza fizică a deplasării nivelelor o constituie efectele cuantice tipice ale interacțiunii dintre electroni și radiație, așa-zisele *corecții de radiație*, a căror luare în considerare este posibilă pe baza teoriei cuantice a radiației, a electrodinamicii cuantice **. Rezultatele la care conduce teoria cuantică a radiației se găsesc, așa cum am văzut pe exemplul lărgimii naturale a liniilor spectrale (vezi § 4.6, p. 130), în concordanță cu rezultatele teoriei clasice. Totuși, aceasta se referă doar la prima aproximație a teoriei. În aproximațiile următoare se obțin abateri specifice pentru electrodinamica cuantică, care prezintă o importanță considerabilă pentru dezvoltarea ei ulterioară ; aceste abateri se manifestă tocmai sub forma corecțiilor de radiație. La luarea în considerare a corecțiilor de radiație se obțin două consecințe care pot fi verificate experimental : deplasarea nivelelor și anomalia momentului magnetic al electronului, care constă într-o deosebire mică dintre mărimea acestui moment magnetic și magnetonul lui Bohr ***. Deși în forma ei actuală electrodinamica cuantică prezintă inconveniente principiale, totuși, folosind metodele ei, se poate calcula cu mare precizie, în foarte bună concordanță

* De aceea de multe ori, vorbindu-se despre deplasarea nivelelor, se vorbește despre deplasarea nivelelor *S*, ceea ce nu este tocmai exact, deoarece se deplasează și alte nivele, e drept mult mai puțin.

** O expunere foarte clară a problemei corecțiilor de radiație se poate găsi în monografia lui Heitler „Teoria cuantică a radiației" (140), vezi de asemenea (134).

*** Am mai vorbit despre anomalia momentului magnetic al electronului în § 2.5. (p. 66). Pentru o analiză mai amănunțită a problemei vezi cap. 14, p. 480.

cu experienţa, atît deplasarea nivelelor, cît şi anomalia momentului magnetic al electronului. Aceasta dovedeşte că din multe puncte de vedere electrodinamica cuantică este o teorie corectă, care ne permite să sperăm că în viitor punctele ei slabe vor putea fi înlăturate.

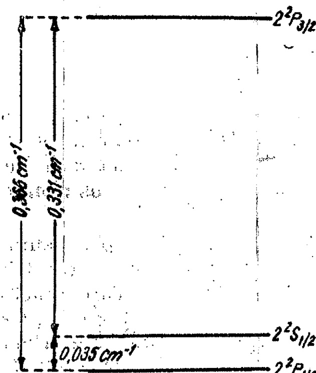


Fig. 6.14. — Structura fină a nivelului atomului de hidrogen cu $n = 2$.

Dificultăţile electrodinamicii cuantice sînt legate de utilizarea ideii despre electronul punctual, ceea ce conduce la apariţia în teorie a unor mărimi infinite. Pentru electron se obţine o masă infinită, condiţionată de interacţiunea lui cu radiaţia, şi o sarcină infinită, legată de aşa-zisa *polarizare a vidului*. Pentru evitarea acestor mărimi infinite şi a altora legate de primele se utilizează metoda *renormării* masei şi a sarcinii electronului, conform căreia nu se consideră întreaga masă şi sarcină infinită, ci doar părţile lor finite, desprinse după anumite reguli.

O asemenea metodă este artificială şi nepermisă din punct de vedere pur matematic, deoarece mărimile finite se obţin ca nişte diferenţe a două mărimi infinite; totuşi, rezultatul ce se obţine este fără îndoială corect, aşa cum arată compararea cu experienţa a valorilor teoretice privind deplasarea nivelelor şi anomalia momentului magnetic al electronului.

Expresia aproximativă pentru deplasarea nivelelor S la care conduce electrodinamica cuantică este de forma

$$\Delta_s = E_{n^2S_{1/2}} - E_{n^2P_{1/2}} = \frac{8R\alpha^3Z^4}{n^3} C_{nZ}, \tag{6.65}$$

unde C_{nZ} este o constantă numerică de ordinul unităţii, care depinde de n şi Z. Raportul dintre deplasarea nivelului S şi diferenţa $\delta_{1/2,\,3/2}$ dintre energiile nivelelor $n^2P_{3/2}$ şi $n^2P_{1/2}$ (vezi (6.62)) este

$$\frac{\Delta_s}{\delta_{1/2,\,3/2}} = 16\alpha C_{nZ} = \frac{16}{137} C_{nZ}, \tag{6.66}$$

adică de ordinul a 0,1. Pentru nivelul $n = 2$ al atomului de hidrogen, $C_{21} = \frac{7,75}{3\pi} = 0,822$, ceea ce dă valoarea

$$\Delta_s = 0,03505 \text{ cm}^{-1} = 1051 \text{ MHz}. \tag{6.67}$$

Luarea în considerare a unor corecţii suplimentare conduce la valori mai exacte ale deplasării, care se deosebesc întrucîtva pentru hidrogenul obişnuit şi pentru hidrogenul greu. Se obţine [248 a]

$$\left.\begin{array}{ll} \text{pentru atomul de H} & \Delta_s = 1\,057,70 \text{ MHz}, \\ \text{pentru atomul de D} & \Delta_s = 1\,058,96 \text{ MHz}, \end{array}\right\} \tag{6.68}$$

cu o eroare mai mică de 0,20 MHz.

În cazul unui atom hidrogenoid pentru un nivel cu valori n şi l date, energia suplimentară $\Delta E_{nlj}^{(\text{rad})}$, condiţionată de corecţiile de radiaţie de ordinul α^3, este

$$\Delta E_{nlj}^{(\text{rad})} = \Delta_1 E_{nlj}^{(\text{rad})} + \Delta_2 E_{nlj}^{(\text{rad})}. \tag{6.69}$$

Primul termen din (6.69) depinde de valoarea $\psi(0)$ a funcţiei de undă a electronului din atom în originea coordonatelor, adică în locul în care se găseşte nucleul, şi este diferit de zero doar pentru stările S (vezi § 6.3, p. 210), adică pentru nivelul $^2S_{1/2}$. Pentru acest nivel,

$$\Delta_1 E_{n0\,1/2} = L_{nZ}\left\{\left(\ln\frac{m_ec^2}{K_{nZ}} - \ln 2 + \frac{11}{24}\right) - \frac{1}{5}\right\} = L_{nZ}\left\{\ln\frac{m_ec^2}{K_{nZ}} - \ln 2 + \frac{31}{120}\right\}, \tag{6.70}$$

unde L_{nZ} este o constantă avînd valoarea

$$L_{nZ} = \frac{1}{3\pi}\,\frac{8R\alpha^3Z^4}{n^3}. \tag{6.71}$$

În (6.70), termenii din paranteza mică sînt determinaţi de corecţiile de radiaţie, în afara corecţiei legată de polarizarea vidului pe care o dă termenul $-\frac{1}{5}$. Rolul fundamental îl joacă termenul $\ln\frac{m_ec^2}{K_{nZ}}$, în care intervine raportul dintre energia proprie a electronului m_ec^2 şi constanta K_{nZ}, care reprezintă, am putea spune, o energie medie de excitare a cîmpului electromagnetic şi este proporţională cu Z^2:

$$K_{nZ} = K_{n1}Z^2. \tag{6.72}$$

Pentru atomul de hidrogen $K_{11} = 19,77$ R, $K_{21} = 16,64$ R, $K_{31} = 15,92$ R, $K_{41} = 15,64$ R pentru $n = 1, 2, 3$, şi respectiv 4.

Cel de-al doilea termen din (6.69)(condiţionat de interacţiunea relativistă a spinului electronului în cîmpul electric al nucleului) este diferit de zero atît pentru stările $S(l = 0)$, cît şi pentru stările cu $l > 0$. El are valoarea

$$\Delta_2 E_{nlj}^{(\text{rad})} = \begin{cases} L_{nZ}\dfrac{3}{8(2l+1)}\,\dfrac{1}{l+1} & \text{pentru } j = l + \dfrac{1}{2}, \\[2ex] -L_{nZ}\dfrac{3}{8(2l+1)}\,\dfrac{1}{l} & \text{pentru } j = l - \dfrac{1}{2}. \end{cases} \tag{6.73}$$

Pentru nivelul $n^2S_{1/2}$ $(l = 0,\ j = 1/2)$ aceasta dă

$$\Delta_2 E_{n0\,1/2}^{(\text{rad})} = L_{nZ}\frac{3}{8}, \tag{6.74}$$

pentru nivelul $n^2P_{1/2}$ $(l = 1,\ j = 1/2)$

$$\Delta_2 E_{n1\,1/2}^{(\text{rad})} = -L_{nZ}\frac{1}{8} \tag{6.75}$$

şi pentru nivelul $n^2P_{3/2}$ $(l = 1,\ j = 3/2)$

$$\Delta_2 E_{n1\,3/2}^{(\text{rad})} = L_{nZ}\frac{1}{16}. \tag{6.76}$$

Deplasarea totală a nivelului $n^2S_{1/2}$ în conformitate cu (6.69), (6.70) şi (6.74) este

$$\Delta E_{n0\,1/2}^{(\text{rad})} = L_{nZ}\left\{\ln\frac{m_ec^2}{K_{nZ}} - \ln 2 + \frac{31}{120}\right\} + \frac{3}{8}L_{nZ} = L_{nZ}\left\{\ln\frac{m_ec^2}{K_{nZ}} - \ln 2 + \frac{19}{30}\right\}. \tag{6.77}$$

Scăzînd din deplasarea (6.77) a nivelului $n^2S_{1/2}$ deplasarea (6.75) a nivelului $n^2P_{1/2}$, obţinem valoarea deplasării nivelului S

$$\Delta_s = L_{nZ}\left\{\ln\frac{m_ec^2}{K_{nZ}} - \ln 2 + \frac{19}{30}\right\} - \left\{-\frac{1}{8}L_{nZ}\right\} = L_{nZ}\left\{\ln\frac{m_ec^2}{K_{nZ}} - \ln 2 + \frac{19}{30} + \frac{1}{8}\right\}. \tag{6.78}$$

ceea ce se poate scrie de asemenea şi sub forma (6.65)

$$\Delta_s = \frac{1}{3\pi}\frac{8R\alpha^3 Z^4}{n^3}\left\{\ln\frac{m_e c^2}{K_{nZ}} - \ln 2 + \frac{91}{120}\right\} = \frac{8R\alpha^3 Z^4}{n^3} C_{nZ}, \quad (6.79)$$

unde

$$C_{nZ} = \frac{1}{3\pi}\left\{\ln\frac{m_e c^2}{K_{nZ}} - \ln 2 + \frac{91}{120}\right\}. \quad (6.80)$$

Pentru starea 2S a atomului de hidrogen, $K_{nZ} = K_{21} = 16{,}64$ R şi

$$\ln\frac{m_e c^2}{K_{21}} = 7{,}6876 \approx 7{,}69\,^*, \quad (6.81)$$

iar suma termenilor $-\ln\,2$ şi $\frac{91}{120}$ reprezintă doar 0,06. În cele din urmă

$$C_{21} = \frac{7{,}69 + 0{,}06}{3\pi} = \frac{7{,}75}{3\pi} = 0{,}822,$$

adică ajungem la valoarea C_{21} dată mai înainte. Valoarea numerică a constantei L_{nZ} pentru starea $2S$ a atomului de hidrogen este (vezi (6.71))

$$L_{21} = \frac{1}{3\pi} R\alpha^3 = 135{,}6\,\text{MHz}. \quad (6.82)$$

Valoarea totală a deplasării nivelului $2^2S_{1/2}$ reprezintă, în conformitate cu (6.77), (6.81) şi (6.82),

$$\Delta E_{n0\,1/2} = 135{,}6\{7{,}69 - 0{,}69 + 0{,}63\} = 136{,}5\cdot 7{,}63 = 1\,034\ \text{MHz} \quad (6.83)$$

Menţionăm că în această mărime intră corecţia pentru polarizarea vidului, egală (vezi (6.70)) cu $-\frac{1}{5}L_{21} = -0{,}20\cdot 135{,}6 = -27\,\text{MHz}$.

Deplasările nivelelor $2^2P_{1/2}$ şi $2^2P_{3/2}$ sînt mici şi au valorile (vezi (6.75) şi (6.76))

$$\Delta E^{(\mathrm{rad})}_{n1\,1/2} = -135{,}6\frac{1}{8} = -17{,}0\,\text{MHz} \quad (6.84)$$

şi

$$\Delta E^{(\mathrm{rad})}_{n1\,1/2} = 135{,}6\frac{1}{16} = 8{,}5\ \text{MHz}. \quad (6.85)$$

Diferenţa valorilor (6.83) şi (6.84) dă valoarea (6.67) a deplasării nivelului $2^2S_{1/2}$.

O precizare a valorii deplasării nivelului $2^2S_{1/2}$ se poate obţine dacă se iau în considerare corecţiile de radiaţie de ordinul α^4, α^5 şi α^6 şi dacă se introduc corecţii legate de masa finită a nucleului, iar în cazul deuteriului şi cele legate de raza finită a deuteronului [248 a]. Ca rezultat se obţin valorile (6.68) ale deplasărilor nivelelor pentru H şi D, a căror diferenţă este determinată cu mai multă precizie decît valorile absolute ale deplasărilor şi este

$$\Delta_s(\mathrm{D}) - \Delta_s(\mathrm{H}) = 1{,}26\,\text{MHz}, \quad (6.86)$$

cu o eroare de cîteva sutimi de MHz.

Determinarea deplasării nivelelor cu o precizie foarte mare care să permită compararea rezultatului calculelor teoretice cu experienţa se poate face cu ajutorul metodelor radiospectroscopice de observare directă a tran-

* Mărimea m_ec^2 este aproximativ egală cu 0,5 MeV = $5\cdot 10^5$ eV, iar K_{21} = 16,64 R = 16,64.13,6 ≈ 230 eV. Raportul lor este de aproximativ 2 200 ≈ $e^{7,7}$.

ziţiilor dintre nivelele de structură fină. Determinările radiospectroscopice destul de precise ale structurii fine a nivelului cu $n = 2$ pentru atomul uşor şi cel greu de hidrogen au fost efectuate de către Lamb şi colab. [248], folosind metoda rezonanţei magnetice într-un fascicul atomic. Tocmai în aceste experienţe s-a demonstrat existenţa deplasării nivelelor, care de multe ori este denumită deplasare Lamb, şi s-au obţinut valori foarte precise pentru valoarea deplasării.

Pentru deplasarea nivelului $2^2S_{1/2}$ faţă de nivelul $2^2P_{1/2}$ au fost găsite următoarele valori ale diferenţei

$$\left.\begin{array}{l}\text{pentru atomul de H}\quad \Delta_s = 1\,057{,}77 \pm 0{,}10\ \text{MHz,}\\ \text{pentru atomul de D}\quad \Delta_s = 1\,059{,}00 \pm 0{,}10\ \text{MHz.}\end{array}\right\} \quad (6.87)$$

Aceste valori se găsesc într-o extraordinară concordanţă cu valorile (6.68), la care se ajunge prin cele mai riguroase calcule teoretice, diferind de ultimele cu mai puţin de 0,1 MHz, adică cu 0,01%. În felul acesta, experienţa confirmă întru totul concluziile obţinute pe baza utilizării metodelor electrodinamicii cuantice.

Trebuie menţionat că diferenţa dintre valorile deplasărilor pentru H şi D este de 1,23 MHz, ceea ce coincide foarte bine cu valoarea teoretică 1,26 MHz (vezi (6.86)).

Concomitent cu diferenţa dintre nivelele $2^2S_{1/2}$ şi $2^2P_{1/2}$, pentru deuteriu a fost măsurată cu precizia maximă posibilă şi diferenţa dintre nivelele $2^2P_{3/2}$ şi $2^2S_{1/2}$ (vezi figura 6.14). Ea s-a constatat a fi

$$E_{2^2P_{1/2}} - E_{2^2S_{1/2}} = 9\,912{,}58 \pm 0{,}10\ \text{MHz}. \quad (6.88)$$

Distanţa totală dintre nivelele $2^2P_{3/2}$ şi $2^2P_{1/2}$ se obţine prin adăugare la (6.88) a valorii $\Delta_s = E_{2^2S_{1/2}} - E_{2^2P_{1/2}} = 1\,059{,}00 \pm 0{,}10$ MHz pentru deuteriu:

$$\delta_{1/2,\,3/2} = E_{2^2P_{3/2}} - E_{2^2P_{1/2}} = 1\,0971{,}58 \pm 0{,}20\ \text{MHz}. \quad (6.89)$$

Menţionăm că precizia foarte bună a acestei valori permite să se determine cu o precizie foarte mare şi constanta structurii fine α. În acest caz, pentru $\delta_{1/2,\,3/2}$ nu se utilizează formula (6.63), ci formula mai exactă (pentru $R = R_D$ şi $M = M_D$)

$$\delta_{1/2,\,3/2} = \frac{R\alpha^2}{16}\left[1 + \frac{5}{8}\alpha^2 + \left(1 - \frac{m_e}{M}\right)\frac{\alpha}{\pi} - \frac{0{,}656}{\pi^2}\alpha^2\right], \quad (6.90)$$

care se obţine cu luarea în considerare a termenilor de ordinul α^3 şi α^4.

Principala corecţie ce se aduce unităţii din paranteză, egală cu α/π, se obţine pe seama diferenţei deplasărilor (6.76) şi (6.75) ale nivelelor $2^2P_{3/2}$ şi $2^2P_{1/2}$. Într-adevăr, dacă se ţine seama de (6.82),

$$\Delta E^{(\mathrm{rad})}_{n1\,3/2} - \Delta E^{(\mathrm{rad})}_{n1\,1/2} = L_{21}\frac{1}{16} - \left(-L_{21}\frac{1}{8}\right) = \frac{3}{16}L_{21} = \frac{3}{16}\frac{R\alpha^3}{3\pi} = \frac{R\alpha^3}{16\pi} = \frac{R\alpha^2}{16}\frac{\alpha}{\pi}, \quad (6.91)$$

adică la $\frac{R\alpha^2}{16}$ se adaugă $\frac{R\alpha^2}{16}\frac{\alpha}{\pi}$.

Din punct de vedere experimental, experienţele lui Lamb prezintă un interes deosebit. Nivelul $2^2S_{1/2}$ al atomului de hidrogen este metastabil, şi aceasta a permis să se observe într-un fascicul atomic, în care atomii de hidrogen se excitau prin ciocniri electronice, tranziţii corespunzătoare despicării Zeeman a nivelelor $2^2S_{1/2}$ şi $2^2P_{1/2}$, $2^2P_{3/2}$. Aceste experienţe vor fi discutate mai în amănunt în capitolul 14, consacrat efectului Zeeman (vezi p. 481).

Cu o precizie considerabilă a fost măsurată prin metode radiospectroscopice şi deplasarea nivelului $2^2S_{1/2}$ pentru ionul de heliu (He II). Pentru ionul de He, valoarea deplasării s-a constatat a fi [249]

$$\Delta_s = 14\,040 \pm 5 \text{ MHz} = 0{,}4684 \text{ cm}^{-1}, \tag{6.92}$$

ceea ce concordă destul de bine cu valoarea teoretică $14\,046 \pm 3$ MHz.

Deplasarea nivelului $2^2S_{1/2}$ pentru He II se determină cu ajutorul formulei (6.65), în care trebuie luat $n = 2$ şi $Z = 2$; la calcularea lui $C_{nZ} = C_{22}$ după formula (6.80) trebuie luat, în conformitate cu (6.72), $K_{2z} = K_{21}Z^2 = 4K_{21}$, ceea ce conduce la apariţia în paranteză a termenului suplimentar $-\ln 4 = -1{,}38$ şi micşorează constanta C_{nZ} cu $\frac{1{,}38}{3\pi} = 0{,}147$ în comparaţie cu valoarea ei 0,822, corespunzătoare atomului de hidrogen. De aceea Δ_s pentru He II este de $16\left(1 - \frac{0{,}147}{0{,}822}\right) = 13{,}1$ ori şi nu exact de $Z^4 = 16$ ori mai mare decît pentru H şi D.

Metodele optice permit şi ele să se determine deplasarea nivelelor, însă cu o precizie considerabil mai mică. Deplasarea nivelului $2^2S_{1/2}$ al atomului a fost măsurată din structura fină a liniei H_α din seria Balmer cu o precizie de ordinul a 10% [250]. Deplasările nivelelor $2^2S_{1/2}$, $3^2S_{1/2}$ şi $4^2S_{1/2}$ ale ionului de He au fost măsurate cu o precizie de ordinul a cîtorva procente, din structura fină a liniilor $n_2 = 3 \to n_1 = 2 (\lambda = 1\,640$ Å) şi $n_2 = 4 \to n_1 = 3 (\lambda = 4\,086$ Å) [251]. Un interes deosebit îl prezintă determinarea prin metode optice a deplasării nivelului fundamental $1^2S_{1/2}$ al atomilor cu un singur electron; această deplasare nu poate fi măsurată prin metode radiospectroscopice, deoarece nivelul $1^2S_{1/2}$ nu are o structură fină. Herzberg a reuşit să determine deplasarea nivelului $1^2S_{1/2}$ pentru deuteriu [252] pe baza unei determinări foarte precise a lungimii de undă a primului termen L_α din seria Lyman ($n_2 = 2 \to n_1 = 1$, $\lambda = 1\,215{,}3378 \pm 0{,}00025$ Å *). Valoarea măsurată a frecvenţei diferă de valoarea calculată fără luarea în considerare a deplasării nivelelor (după formula (6.13) ţinînd seama de corecţia (6.58) dată de teoria lui Dirac) cu 0,262 cm^{-1}, ceea ce, în limita erorilor de măsură, concordă cu valoarea teoretică a deplasării nivelului $1^2S_{1/2}$, $\Delta_s = 0{,}2726$ cm^{-1}.

Pentru D, deplasarea nivelului $1^2S_{1/2}$ se determină cu ajutorul formulei (6.65); $C_{nZ} = C_{11}$ se calculează conform cu (6.80), utilizînd valoarea $K_{nZ} = K_{11} = 19{,}77$ R.

* O asemenea precizie a măsurărilor în domeniul ultravioletului de vid a fost atinsă prin compararea lungimii de undă a liniei L_α cu lungimile de undă ale liniilor imediat vecine aparţinînd Hg şi găsite cu ajutorul principiului de intercombinaţie pe baza datelor referitoare la liniile Hg din domeniul vizibil şi din ultravioletul apropiat (vezi p. 348).

7

Păturile electronice ale atomilor şi sistemul periodic al elementelor

§ 7.1. NUMERELE CUANTICE ALE ELECTRONILOR ÎNTR-UN ATOM CU MAI MULŢI ELECTRONI ŞI PRINCIPIUL LUI PAULI

Într-un atom care conţine doi sau mai mulţi electroni, aceşti electroni interacţionează între ei şi de aceea nu se poate considera că fiecare dintre ei se mişcă în cîmpul nucleului independent de toţi ceilalţi. Totuşi, în mod aproximativ, acţiunea tuturor celorlalţi electroni asupra unui electron dat se poate înlocui printr-un anumit cîmp mediu efectiv, care are o simetrie sferică şi descreşte o dată cu creşterea distanţei r a electronului considerat faţă de nucleu. Energia potenţială suplimentară a electronului în acest cîmp U_{supl} este, în conformitate cu ipoteza simetriei sferice, o funcţie doar de r şi energia potenţială totală a electronului în cîmpul nucleului şi a celorlalţi electroni se scrie sub forma

$$U = U(r) = -\frac{Ze^2}{r} + U_{supl}(r). \tag{7.1}$$

Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive, toţi ceilalţi electroni formează un nor electronic cu simetrie sferică, şi atunci asupra electronului, aflat la distanţa r de nucleu, pe lîngă sarcina nucleului Z (exprimată în unităţi e) acţionează sarcina $\rho(r)$ a tuturor electronilor dispuşi în interiorul unei sfere de rază r*, ceea ce conduce la o *ecranare* a nucleului de către electroni.

În figura 7.1 este arătată distribuţia densităţii electronice în funcţie de distanţa r într-un atom cu un nor electronic avînd o simetrie sferică. Pentru concretizare s-a luat distribuţia densităţii electronice într-un atom de Rb, calculată de Hartree [207]. Suprafaţa totală a curbei este egală cu sarcina tuturor electronilor, în afară de unul, adică în cazul Rb $36e$ ($Z = 37$). La o distanţă r_i, asupra electronului acţionează un cîmp ρ_i/r_i^2, corespunzător sarcinii ρ_i şi egal cu suprafaţa cuprinsă între ordonatele $r = 0$ şi $r = r_i$.

Curbele punctate corespund unor aproximaţii mai grosiere: curba cu maxime — aplicării funcţiilor de undă hidrogenoide după Pauling [209 a], curba aplatizată — aplicării teoriei statistice a atomului Thomas-Fermi [44].

* După cum se ştie, o sarcină cu simetrie sferică acţionează asupra unei sarcini punctuale, exterioare faţă de ea, ca şi cînd întreaga sarcină ar fi concentrată în centru; ea nu exercită însă nici un fel de acţiune asupra unei sarcini interioare faţă de ea.

Potențialul $U_{supl}(r)$ se poate scrie sub forma

$$U_{supl}(r) = \frac{\sigma(r)\, e^2}{r}, \tag{7.2}$$

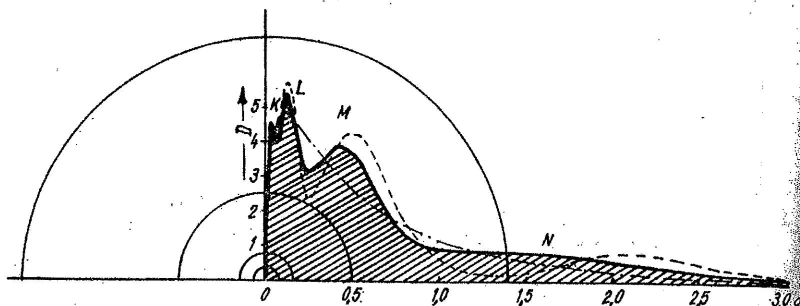


Fig. 7.1. — Distribuția sferic-simetrică a densității electronice [13].

unde $\sigma(r)$ este o funcție de distanță, care caracterizează ecranarea nucleului de către electron. Cu ajutorul relației (7.2), formula (7.1) se scrie sub forma

$$U(r) = -\frac{(Z - \sigma(r))\, e^2}{r} = -\frac{Z(r)\, e^2}{r}, \tag{7.3}$$

unde

$$Z(r) = Z - \sigma(r) \tag{7.4}$$

se poate privi ca *o sarcină efectivă a nucleului* (în unități e) care acționează asupra electronului aflat la distanța r. Aceasta este acea sarcină a nucleului la care, pentru o forță invers proporțională cu pătratul distanței (forță coulombiană), potențialul la distanța *dată* r este egal tocmai cu $U(r)$. *Funcția de ecranare* $\sigma(r)$ crește cu distanța de la valoarea $\sigma(0) = 0$ pentru $r = 0$ $\left(\text{în apropierea originii coordonatelor potențialului descrește după legea } -\frac{Ze^2}{r}\right)$ pînă la o valoare constantă la infinit. Pentru $r \to \infty$, asupra electronului acționează cîmpul nucleului, mai puțin cîmpul tuturor electronilor în afară de unul (deoarece se consideră acțiunea tuturor electronilor asupra celui în cauză) și pentru un atom neutru $Z(\infty) = 1$, $\sigma(\infty) = Z - 1$, iar pentru un atom cu un grad de ionizare k, căruia îi lipsesc k electroni, $Z(\infty) = k + 1$, $\sigma(\infty) = Z - k - 1$.

Ca și în cazul atomului de hidrogen, un electron situat într-un cîmp cu simetrie sferică poate fi caracterizat printr-un ansamblu de numere cuantice (6.7) : n, l, m_l, m_s. Numerele cuantice l, m_l, m_s determină, ca și înainte, momentul orbital **l** al electronului, proiecția l_z a acestui moment pe o direcție oarecare z și proiecția momentului de spin al electronului s_z pe aceeași direcție. Ele își păstrează în întregime sensul într-un cîmp cu simetrie sferică.

Numărul stărilor posibile ale electronului rămîne neschimbat și numărul cuantic principal n se păstrează ca o caracteristică a stărilor electronului în conformitate cu schema (6.12) (vezi p. 194). Stările s consecutive ($l = 0$) se caracterizează prin valorile $n = 1, 2, 3, \ldots$, stările p consecutive ($l = 1$) prin valorile $n = 2, 3, 4, \ldots$, stările d consecutive ($l = 2$) prin valorile $n = 3, 4, 5, \ldots$ ș.a.m.d.

În cazul unui potențial (7.3), funcțiile de undă ale electronului au, ca și înainte, forma (6.40), adică apar sub forma unui produs de doi factori. Funcțiile unghiulare Y_{lm_l} rămîn, din cauza simetriei sferice, neschimbate (vezi p. 209), iar funcțiile radiale $R_{nl}(r)$ sînt deja altele. Totuși, ca și înainte, ele pot fi caracterizate cu ajutorul numărului cuantic radial n_r, egal cu numărul nodurilor acestor funcții (vezi p. 210), iar numărul cuantic principal se determină ca fiind $n = n_r + l + 1$. Pentru o valoare l dată, energia este cu atît mai mică, cu cît n_r este mai mic și, prin urmare, cu cît n este mai mic.

În cele ce urmează vom caracteriza fiecare electron dintr-un atom cu mai mulți electroni prin ansamblul de numere cuantice n, l, m_l, m_s. Este foarte important de subliniat faptul că o asemenea procedură este aproximativă, deoarece introducerea cîmpului mediu, cu simetrie sferică, constituie doar o metodă aproximativă de luare în considerare a interacțiunii electronilor. Gradul de aproximare depinde de faptul care dintre electroni se urmăresc. Pentru electronul exterior, puternic excitat, slab legat de ceilalți electroni care împreună cu nucleul formează *restul atomic*, această aproximație poate fi foarte bună. Dimpotrivă, pentru electronii interiori, care interacționează puternic între ei, aproximația este mult mai puțin reușită. Cu toate acestea, și în acest caz considerarea individuală a electronilor* și caracterizarea fiecărui electron prin ansamblul său de numere cuantice constituie o metodă destul de fructuoasă și reprezintă o aproximație rezonabilă, de la care putem forma și rezolva problema cu privire la mișcarea mai precisă a electronilor într-un atom cu mai mulți electroni.

Explicarea sistemului periodic, întreaga sistematică spectrală și majoritatea metodelor de calcul al proprietăților atomului cu ajutorul mecanicii cuantice se bazează pe o asemenea aproximație monoelectronică. În cele ce urmează vom vorbi despre electroni izolați din atom, despre energia lor și despre momentele lor cinetice, despre straturi și pături electronice, caracterizînd fiecare electron printr-un ansamblu de numere cuantice și determinînd proprietățile atomului ca atare pornind de la proprietățile electronilor izolați. Nu trebuie să uităm însă caracterul aproximativ al unei asemenea tratări.

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, introducerea numerelor cuantice ale diverșilor electroni corespunde faptului că funcția de undă totală a atomului $\psi(x) = \psi(x_1, x_2, \ldots, x_N)$, unde x_i reprezintă totalitatea coordonatelor unui anumit electron (trei coordonate spațiale și una de spin), se construiește pornindu-se de la funcțiile de undă $\psi_i(x_i)$ ale electronilor izolați. Dacă nu se ține seama de identitatea electronilor (vezi mai jos, p. 237), funcția de undă totală se poate lua sub forma produsului

$$\psi(x) = \psi_{I}(x_1)\, \psi_{II}(x_2) \ldots \psi_N(x_N). \tag{7.5}$$

* La care interacțiunea lor se ia în considerare doar prin introducerea cîmpului mediu.

Pentru luarea în considerare aproximativă a interacțiunii electronilor, drept funcții de undă $\psi_i(x_i)$ se iau soluțiile ecuației lui Schrödinger pentru mișcarea unui electron în cîmpul mediu al nucleului și al tuturor celorlalți electroni. Metoda corespunzătoare de calcul al cîmpului mediu și al funcțiilor de undă — metoda cîmpului self-consistent — a fost elaborată de către Hartree [207], [136 a], [136 b].

Evident că, în cazul unei rezolvări riguroase a problemei, atomul se caracterizează printr-o funcție de undă $\psi(x_1, x_2, \ldots, x_N)$ care nu se descompune în factori ce depind doar de coordonatele electronilor izolați. Din punct de vedere fizic, aceasta corespunde faptului că în atom electronii formează un sistem unitar, din care diverșii electroni nu mai pot fi izolați. Însăși noțiunea de electron izolat al unui atom este doar aproximativă.

Este foarte importantă problema dependenței energiei electronului de numerele cuantice. Din cauza existenței simetriei sferice, această energie nu trebuie să depindă nici de m_l, nici de m_s, care determină proiecțiile momentelor orbital și de spin pe o direcție care poate fi aleasă arbitrar. Cu alte cuvinte, degenerarea, în raport cu m_l și m_s se păstrează *. Energia depinde acum nu numai de numărul cuantic principal n, ci și de numărul cuantic azimutal l. Doar în cazul atomului cu un singur electron, cînd potențialul $U(r)$ scade invers proporțional cu distanța r a electronului față de nucleu (expresia cîmpului coulombian este $U = -\frac{Ze^2}{r}$; vezi § 6.3, p. 201), energia pentru un n dat nu depinde de l. Pentru un cîmp de tipul (7.3), care descrește mai rapid cu distanța decît cel coulombian (o dată cu creșterea lui r se micșorează și $Z(r)$ de la numărător), *energia electronului pentru un n dat este cu atît mai mică cu cît l este mai mic.*

Cauza fizică a unei asemenea dependențe constă în aceea că electronii cu un l mai mic se apropie mai mult de nucleu, unde, $Z(r)$ fiind mai mare, crește energia lor de legătură. Această problemă va fi discutată amănunțit mai jos, în § 7.3 (p. 243).

Energia electronului, ca o funcție de numerele cuantice n și l, se poate prezenta într-o formă analogă formulei (6.13):

$$E_{nl} = -\frac{RZ^{*2}}{n^2}, \qquad (7.6)$$

unde în locul sarcinii nucleului Z s-a introdus *sarcina efectivă* Z^*, care, în general vorbind, depinde și de n și de l. De regulă, $Z^* < Z$ și se scrie sub forma

$$Z^* = Z - \sigma_{nl}, \qquad (7.7)$$

unde σ_{nl} este *constanta de ecranare*, o funcție de n și l.

Formula (7.6) se poate obține prin rezolvarea problemei de mișcare a electronului în cîmpul nucleului și al celorlalți electroni dacă în expresia energiei potențiale (7.3) se înlocuiește sarcina efectivă variabilă $Z(r) = Z - \sigma(r)$ printr-o valoare constantă $Z^* = Z - \overline{\sigma(r)} = Z - \sigma$. Ecranarea $\sigma(r)$, care depinde de distanța r, se înlocuiește acum prin ecranarea medie $\overline{\sigma(r)} = \sigma$, aceeași pentru toate distanțele, iar cîmpul necoulombian (7.3) se

* În aproximația în cauză se neglijează interacțiunea spin-orbită (vezi p. 219), fapt datorită căruia se consideră ansamblul (6.7) de numere cuantice n, l, m_l, m_s și nu ansamblul (6.56) de numere cuantice n, l, j, m_j.

reduce la cîmpul coulombian cu o valoare schimbată a lui Z. Pentru energia potențială

$$U = -\frac{Z^* e^2}{r} = -\frac{(Z - \sigma)\, e^2}{r} \qquad (7.8)$$

obținem energia sub forma (7.6). În felul acesta, egalarea energiei electronului (o funcție de n și l) cu expresia care apare în membrul drept al relației (7.6) corespunde înlocuirii cîmpului mediu (7.3) prin cîmpul coulombian efectiv al nucleului (7.8), care conduce la aceeași valoare a energiei. Formula (7.6) permite să se compare într-o formă foarte intuitivă valorile energiei electronilor din atomii cu mai mulți electroni în diverse stări, atît între ele, cît și cu energia electronului dintr-un atom cu un singur electron, determinată de formula (6.13) și care se obține din (7.6) ca un caz particular, dacă în (7.7) se ia $\sigma_{nl} = 0$.

Să considerăm acum un atom cu un anumit număr N de electroni (N fiind egal cu Z pentru un atom neutru și cu $Z - k$ pentru un atom de k ori ionizat). Starea lui, în aproximația monoelectronică, este caracterizată prin ansamblul de numere cuantice

$$n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1};\ n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2};\ \ldots;\ n_i l_i m_{l_i} m_{s_i};\ \ldots;\ n_N l_N m_{l_N} m_{s_N}. \qquad (7.9)$$

Dacă atomul conține un singur electron, acest electron se poate afla în orice stare pentru care $n = 1, 2, 3, \ldots$; $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$; $m_l = l, l-1, \ldots, -l$; $m_s = 1/2, -1/2$. În cazul unui atom cu doi sau mai mulți electroni, stările posibile ale diverșilor electroni se determină cu ajutorul *principiului lui Pauli* [191], care are o importanță fundamentală în teoria atomilor cu mai mulți electroni și reprezintă baza pentru explicarea fizică a sistemului periodic al elementelor al lui Mendeleev.

În conformitate cu principiul lui Pauli, *într-un atom nu pot exista doi electroni în stări identice*, adică nu pot exista doi electroni caracterizați prin aceleași ansambluri de patru numere cuantice n, l, m_l, m_s, adică toate cele N ansambluri din (7.9) trebuie să fie distincte. Oricare doi electroni trebuie să difere cel puțin prin valoarea unuia dintre cele patru numere cuantice n, l, m_l, m_s.

Formularea de mai sus a principiului lui Pauli constituie un caz particular al formulării lui generale (vezi § 3.3, p 88), conform căreia particulele descrise cu ajutorul unor funcții de undă antisimetrice nu se pot afla în stări identice. Electronii sînt particule cu spin semiîntreg, și de aceea toate stările unui sistem de electroni sînt antisimetrice (vezi p. 87), adică se descriu cu ajutorul unor funcții de undă antisimetrice. De aceea pentru electroni este valabil principiul lui Pauli. Dat fiind că în atom starea fiecărui electron se caracterizează printr-un ansamblu de patru numere cuantice n, l, m_l, m_s, obținem pentru atom formularea de mai sus a principiului lui Pauli. Pentru a satisface principiul lui Pauli, funcția de undă aproximativă a unui atom cu mai mulți electroni poate fi reprezentată sub formă de determinant (3.25) (unde $\psi_{I} = \psi_{n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}}$, $\psi_{II} = \psi_{n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}}$ ș.a.m.d.), care reprezintă o combinație liniară a funcției (7.5) și a tuturor funcțiilor ce se obțin din ea prin permutarea electronilor. Dat fiind că numărul permutărilor posibile a N obiecte este $N!$, atunci (3.25) reprezintă o combinație liniară a $N!$ funcții de tipul

$$\psi_{I}(x_i)\, \psi_{II}(x_j)\, \psi_{III}(x_k) \ldots, \qquad (7.10)$$

care corespund faptului că în starea I se găsește electronul i, în starea II electronul j, în starea III electronul k ș.a.m.d. În cazul particular a doi electroni, funcția de undă antisimetrică este de forma (3.23). $\psi = C\,[\psi_{I}(x_1)\,\psi_{II}(x_2) - \psi_{I}(x_2)\,\psi_{II}(x_1)]$ și reprezintă o combinație liniară a două funcții $\psi_{I}(x_1)\,\psi_{II}(x_2)$ și $\psi_{I}(x_2)\,\psi_{II}(x_1)$, care diferă prin permutarea electronilor.

Pentru starea descrisă de funcția (3.25)*, un anumit electron nu se mai găsește într-o stare anumită (de exemplu electronul i în starea $n_i\, l_i\, m_{l_i}\, m_{s_i}$); fiecare electron se poate găsi cu o anumită probabilitate în oricare din cele N stări $n_1\, l_1\, m_{l_1}\, m_{s_1}$; $n_2\, l_2\, m_{l_2}\, m_{s_2} \ldots$; $n_N\, l_N\, m_{l_N}\, m_{s_N}$. Cu toate acestea, în cele ce urmează vom vorbi despre o distribuire a electronilor într-un anumit mod după stări, înțelegînd prin aceasta că electronii ocupă cele N stări considerate. "Electronul se găsește în starea dată" înseamnă că starea monoelectronică corespunzătoare, în cazul unei considerări aproximative a sistemului de electroni, este ocupată. În același timp însă, principial vorbind, electronii nu pot fi deosebiți și nu putem atribui fiecăruia o anumită stare. Toți cei N electroni identici ocupă laolaltă N stări anumite.

Introducerii funcției (3.25) în locul funcției (7.5) îi corespunde și metoda aproximativă de calcul a atomilor — metoda cîmpului self-consistent, cu luarea în considerare a antisimetriei funcțiilor de undă, elaborată de Fock [208]**. Metoda lui Fock este mai precisă decît metoda lui Hartree și constituie cea mai bună metodă pentru calculul atomilor cu mai mulți electroni.

Trebuie menționat că permutarea electronilor înseamnă permutarea tuturor coordonatelor electronilor atît spațiale, cît și de spin. În cazul cînd funcția de undă $\psi_i(x_k)$ se poate prezenta sub forma unui produs

$$\psi_i(x_k) = \psi_i'(\mathbf{r}_k, \theta_k, \varphi_k)\,\psi_i''(\sigma_k) \tag{7.11}$$

de funcții ψ_i' depinzînd doar de coordonate spațiale $\mathbf{r}_k$, θ_k, φ_k prin funcția ψ_i'' care depinde doar de coordonata de spin σ_k, combinațiile liniare ale produselor de funcții monoelectronice depinzînd doar de coordonate spațiale sau doar de coordonate de spin nu trebuie să fie în mod obligatoriu antisimetrice. În particular, ele pot fi simetrice. Vom discuta această problemă mai în amănunt în capitolul 10, în cadrul atomului de heliu (vezi § 10.2, p. 329).

Principiul lui Pauli permite să se determine numărul posibil de electroni din atom care să aibă valori date ale unor anumite numere cuantice. Dacă se cunoaște valoarea numărului cuantic principal n și a numărului cuantic azimutal l, atunci, în conformitate cu (6.8), sînt posibile $2\,(2l+1)$ stări care diferă după valorile lui m_l și m_s. Prin urmare, *într-un atom nu pot exista mai mult de $2\,(2l+1)$ electroni cu n și l dați*. Electroni aflați în stările cu $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$, adică în stările $s, p, d, f, \ldots$ sînt numiți în mod corespunzător electroni $s, p, d, f, \ldots$ În felul acesta, pentru un n dat, în atom pot exista $2\,(2.0 + 1) = 2$ electroni s $(l = 0)$, $2\,(2.1 + 1) = 6$ electroni p $(l = 1)$, $2\,(2.2 + 1) = 10$ electroni d $(l = 2)$, $2\,(2.3 + 1) = 14$ electroni f $(l = 3)$ ș.a.m.d.

Dacă valoarea numărului cuantic principal n este dată, atunci sînt posibile $2n^2$ stări care diferă prin valorile numerelor cuantice l, m_l și m_s (vezi (6.10)). Prin urmare, *într-un atom nu pot exista mai mult de $2n^2$ electroni cu un n dat*, adică pot exista 2, 8, 18, 32, … electroni cu $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$

---

* Și cu atît mai mult pentru starea descrisă de combinația liniară a unor asemenea funcții, ceea ce se obține dacă se ia în considerare interacțiunea dintre electroni.

** Deoarece cu ocazia calculelor după metoda lui Fock se obțin niște termeni suplimentari, așa-zișii termeni de schimb, care depind de permutarea electronilor, această metodă este denumită metoda cîmpului self-consistent cu schimb.

Se obișnuiește ca electronii care au aceleași valori ale lui n și l să fie denumiți *electroni echivalenți*. În conformitate cu (6.12), ei se notează cu simbolurile ns, np, nd, nf, … pentru $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$, indicîndu-se numărul unor asemenea electroni sub formă de exponent lîngă simbol, de exemplu $2p^3$, $3d^4$, $5f^2$ ș.a.m.d. (dacă există un singur electron de tipul dat, atunci exponentul 1 nu se scrie).

Numărul posibil de electroni echivalenți cu diverse valori ale lui n și l este dat în tabela 7.1.

Tabela 7.1

Electroni echivalenți cu diverși n și l

$n = 1$	$1s^2$					$2n^2 = 2$
$n = 2$	$2s^2$	$2p^6$				$2n^2 = 8$
$n = 3$	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$			$2n^2 = 18$
$n = 4$	$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}$	$4f^{14}$		$2n^2 = 32$
$n = 5$	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^{14}$	$5g^{18}$	$2n^2 = 50$
……	……	……	……	……	……	……

Suma exponenților dintr-un rînd orizontal dă numărul total al electronilor $2n^2$, adică 2, 8, 18, 32, 50, … pentru $n = 1, 2, 3, 4, 5, \ldots$

Totalitatea valorilor n și l pentru toți cei N electroni din atom

$$n_1 l_1,\; n_2 l_2,\; n_3 l_3,\; \ldots,\; n_N l_N \tag{7.12}$$

caracterizează o anumită *configurație electronică*. De exemplu, pentru un atom cu trei electroni sînt posibile în principiu configurațiile

$$1s^2 2s,\; 1s^2 2p,\; 1s 2s^2,\; 1s 2s 2p,\; \text{ș.a.m.d.}$$

Problema care dintre configurațiile electronice de mai sus pot să existe în realitate necesită o discuție asupra stabilității lor, lucru pe care îl vom face în paragraful următor.

§ 7.2. STRATURILE ȘI PĂTURILE ELECTRONICE ȘI COMPLETAREA LOR

Din punct de vedere intuitiv, electronii cu diverse valori ale lui n se distribuie față de nucleu în mod diferit, și anume cu atît mai departe de nucleu, cu cît n este mai mare. Electronii avînd o anumită valoare a numărului cuantic principal n formează un anumit *strat*, care în cazul în care este complet conține $2n^2$ electroni. Electronii cu diverse valori ale lui l și aceeași valoare a lui n se deosebesc prin energia lor și prin distribuția lor spațială. Pentru o valoare dată a numărului cuantic azimutal l, ei formează o *pătură*, care, în cazul în care este completă, conține $2\,(2l+1)$ electroni echivalenți.

În literatură se întîlnește o terminologie destul de variată. În cele ce urmează vom vorbi totdeauna despre un strat cu un n dat și despre o pătură în cazul în care sînt dați n și l.

În conformitate cu tabela 7.1 avem următorul tablou.

Stratul cel mai profund corespunde la $n = 1$ și este format dintr-o singură pătură 1s. El se completează cu doi electroni.

Următorul strat corespunde la $n = 2$, este format din două pături 2s și 2p și se completează cu opt electroni.

Straturile următoare, situate mai în afară, corespund la $n = 3, 4, 5, \ldots$, sînt formate din trei, patru, cinci, ... pături, care se completează cu 18, 32, 50, ... de electroni.

În felul acesta, tabela 7.1 capătă un sens intuitiv, determinînd distribuția electronilor din atom după straturi și pături. Straturile cu $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ sînt denumite frecvent, utilizînd terminologia din spectroscopia Roentgen (amănunte vezi în cap. 13, consacrat spectrelor Roentgen), straturi *K, L, M, N, O, P*.

Completarea straturilor și a păturilor electronice din atom este determinată de energia electronilor în aceste straturi și pături. Electronii tind să completeze stările cu energia minimă, adică stări corespunzătoare unei legături mai stabile. Configurația electronică normală a oricărui atom corespunde completării stărilor electronice cu valorile minime posibile ale energiei. Energia electronului este cu atît mai mică, cu cît n este mai mic; o dată cu micșorarea lui n se constată nu numai o micșorare a numitorului n^2, ci și o creștere a lui Z^{*2}, deoarece sarcina efectivă Z^* a nucleului care acționează asupra electronului este mai mare din cauza micșorării ecranării. La început se completează stratul $n = 1$, apoi stratul $n = 2$, apoi stratul $n = 3$ ș.a.m.d. Cu alte cuvinte, straturile se completează în ordinea depărtării lor de nucleu, începînd cu stratul cel mai profund.

Completarea straturilor cu valorile consecutive ale lui n determină structura generală a sistemului periodic al elementelor (vezi tabela 7.2).

Începerea fiecărei perioade corespunde începerii completării stratului electronului corespunzător. La H începe completarea primului strat, la Li a celui de-al doilea, la Na a celui de-al treilea, la K a celui de-al patrulea, la Rb al celui de-al cincilea, la Cs al celui de-al șaselea, la Fr a celui de-al șaptelea.

La începutul sistemului periodic are loc o completare a straturilor și numărul elementelor din perioadă coincide cu numărul total $2n^2$ al electronilor din strat. La He, care are doi electroni ($Z = 2$), stratul complet populat este cel cu $n = 1$ și în prima perioadă există două elemente. La Ne, care are 10 electroni ($Z = 10$), imediat după primul strat $n = 1$ se completează integral cel de-al doilea strat cu $n = 2$; în a doua perioadă există opt elemente.

Completarea straturilor următoare este mai complicată, deoarece alături de dependența energiei electronului de n, foarte importantă este și dependența ei de l pentru un n dat, și de aceea trebuie ținut seama nu numai de *ordinea de completare a straturilor*, ci și de *ordinea de completare a păturilor*.

În timp ce în atomul de hidrogen pentru un n dat energia nu depinde de l, în cazul atomilor cu mai mulți electroni, așa cum am mai menționat (vezi p. 236), energia electronului pentru un n dat este cu atît mai mică,

Tabela 7.2

Sistemul periodic al elementelor al lui Mendeleev, care arată modul de completare al păturilor și învelișurilor electronice (122)

Perioade	Pături	Elemente
1	1s	1 H s; 2 He s^2
2	2s	3 Li s; 4 Be s^2
	2p	5 B p; 6 C p^2; 7 N p^3; 8 O p^4; 9 F p^5; 10 Ne p^6
3	3s	11 Na s; 12 Mg s^2
	3p	13 Al p; 14 Si p^2; 15 P p^3; 16 S p^4; 17 Cl p^5; 18 Ar p^6
4	4s	19 K s; 20 Ca s^2
	3d	21 Sc ds^2; 22 Ti d^2s^2; 23 V d^3s^2; 24 Cr d^5s; 25 Mn d^5s^2; 26 Fe d^6s^2; 27 Co d^7s^2; 28 Ni d^8s^2; 29 Cu $d^{10}s$; 30 Zn $d^{10}s^2$
	4p	31 Ga p; 32 Ge p^2; 33 As p^3; 34 Se p^4; 35 Br p^5; 36 Kr p^6
5	5s	37 Rb s; 38 Sr s^2
	4d	39 Y ds^2; 40 Zr d^2s^2; 41 Nb d^4s; 42 Mo d^5s; 43 Tc d^5s^2; 44 Ru d^7s; 45 Rh d^8s; 46 Pd d^{10}; 47 Ag $d^{10}s$; 48 Cd $d^{10}s^2$
	5p	49 In p; 50 Sn p^2; 51 Sb p^3; 52 Te p^4; 53 J p^5; 54 Xe p^6
6	6s	55 Cs s; 56 Ba s^2
	4f	57 La ds^2; 58 Ce f^2s^2; 59 Pr f^3s^2; 60 Nd f^4s^2; 61 Pm f^5s^2; 62 Sm f^6s^2; 63 Eu f^7s^2; 64 Gd f^7ds^2; 65 Tb f^8ds^2; 66 Dy $f^{10}s^2$; 67 Ho $f^{11}s^2$; 68 Er $f^{12}s^2$; 69 Tu $f^{13}s^2$; 70 Yb $f^{14}s^2$
	5d	71 Lu ds^2; 72 Hf d^2s^2; 73 Ta d^3s^2; 74 W d^4s^2; 75 Re d^5s^2; 76 Os d^6s^2; 77 Ir d^7s^2; 78 Pt d^9s^2; 79 Au $d^{10}s$; 80 Hg $d^{10}s^2$
	6p	81 Tl p; 82 Pb p^2; 83 Bi p^3; 84 Po p^4; 85 At p^5; 86 Rn p^6
7	7s	87 Fr s; 88 Ra s^2
	5f	89 Ac ds^2; 90 Th d^2s^2; 91 Pa f^2ds^2; 92 U f^3ds^2; 93 Np f^4ds^2; 94 Pu f^6s^2; 95 Am f^7s^2; 96 Cm f^7ds^2; 97 Bk f^8ds^2; 98 Cf $f^{10}s^2$; 99 Es $f^{11}s^2$; 100 Fm $f^{12}s^2$; 101 Md $f^{13}s^2$; 102
	6d	
Tipurile de spectru		1 (col. s); 2 (col. s²); 3 (p–p³); 4 (p⁴–p⁶); 5 (d–d⁸); (1) (d¹⁰s); 2 (d¹⁰s²); 6 (f)

16 — o. 168

cu cît l este mai mic. Sarcina efectivă Z^*, care intervine în formula (7.6), pentru un n dat crește o dată cu micșorarea lui l, iar constanta de ecranare σ_{nl} (vezi (7.7)) se micșorează; electronii s sînt mai puțin ecranați decît electronii p, electronii p mai puțin decît electronii d, electronii d mai puțin decît electronii f:

$$\sigma_{ns} < \sigma_{np} < \sigma_{nd} < \sigma_{nf}. \qquad (7.13)$$

Datorită faptului că pentru un n dat energia electronilor este cu atît mai mică cu cît l este mai mic, la început se completează pătura ns, apoi pătura np, apoi pătura nd ș.a.m.d.

Astfel, pentru elementele din cea de-a doua perioadă a sistemului elementelor, la început are loc completarea păturii $2s$ la Li ($Z = 3$) și Be ($Z = 4$), iar apoi completarea păturilor $2p$ la B, C, N. O, F și Ne ($Z = 5$, 6, 7, 8, 9, 10).

Din cauza dependenței energiei de l, pentru $n \geqslant 4$, electronii avînd valori n mai mari și valori l mai mici, se constată a fi mai strîns legați decît electronii cu un n mai mic și un l mai mare. Electronul $4s$ se constată a fi mai puternic legat decît electronul $3d$, electronul $5s$ mai puternic decît electronii $4d$ și $4f$, iar electronul $6s$ mai puternic nu numai decît electronii $5d$, $5f$ și $5g$, dar și mai puternic decît electronul $4f$.

Aceasta conduce la faptul că ordinea reală de completare a straturilor și păturilor, dacă adoptăm o anumită schematizare, devine următoarea:

$$\underbrace{1s^2;}_{2}\quad \underbrace{2s^2,\ 2p^6;}_{8}\quad \underbrace{3s^2,\ 3p^6;}_{8}\quad \underbrace{4s^2,\ 3d^{10},\ 4p^6;}_{18}\quad \underbrace{5s^2,\ 4d^{10},\ 5p^6;}_{18}$$

$$\underbrace{6s^2,\ 4f^{14},\ 5d^{10},\ 6p^6;}_{32}\quad \underbrace{7s^2,\ 5f^{14},\ \dots}_{} \qquad (7.14)$$

Tabela 7.2 a fost întocmită ținînd seama de această ordine de completare.

După cum s-a menționat, completarea păturii $1s^2$ se termină la He ($Z = 2$), iar completarea păturii $2p^6$ se încheie la Ne ($Z = 10$). Completarea păturilor $3p^6$, $4p^6$, $5p^6$ și $6p^6$ se încheie la Ar ($Z = 18$), Kr ($Z = 36$), Xe ($Z = 54$) și Rn ($Z = 86$), care se găsesc respectiv la sfîrșitul perioadelor 3, 4, 5 și 6 ale sistemului periodic. În perioadele consecutive există 2, 8, 8, 18, 18 și 32 elemente, în perfectă concordanță cu completarea unei pături ns^2 pentru $n = 1$, a două pături ns^2np^6 pentru $n = 2$ și $n = 3$, a trei pături $ns^2\ (n-1)\ d^{10}np^6$ pentru $n = 4$ și $n = 5$ și patru pături $ns^2\ (n-2)\,f^{14}\ (n-1)\ d^{10}np^6$ pentru $n = 6$. Aceste valori ale numărului de electroni care determină numărul elementelor din perioadă sînt indicate în (7.14).

În perioadele lungi (a patra și a cincea) avem de-a face cu o completare a păturii mai profunde d (cu n mai mic) cu 10 electroni, iar în perioada a șasea a păturii f cu 14 electroni. Completarea păturii nd conduce la apariția grupurilor caracteristice ale elementelor de tranziție de la Sc la Ni (în perioada a patra, $n = 3$), de la Y la Pd (în perioada a cincea, $n = 4$)

și de Lu la Pt (în perioada a șasea, $n = 5$), iar completarea păturii $4f$ la apariția grupei pămînturilor rare, lantanidele, formată din 14 elemente. În perioada a șaptea are loc o completare a păturii $5f$; acesteia îi corespunde cea de-a doua grupă de pămînturi rare, actinidele, în care intră elementele uraniene și transuranieiene.

Se observă astfel că numărul elementelor din perioadele sistemului periodic și prezența grupelor caracteristice de elemente se explică cît se poate de natural prin ordinea de completare a păturilor electronice. Este important de subliniat că energia electronilor depinde nu numai de numărul cuantic principal n, ci și de numărul cuantic azimutal l. Datorită faptului că electronii cu un l mai mic sînt mai puternic legați decît electronii cu un l mai mare, chiar dacă n-ul lor corespunzător este mai mare, ordinea de completare se constată a fi mai complicată și numărul elementelor din perioade nu coincide cu numărul total al electronilor $2n^2$ din ultimul strat ce se completează.

§ 7.3. DEPENDENȚA ENERGIEI ELECTRONILOR DE NUMĂRUL CUANTIC AZIMUTAL

Să analizăm mai în amănunt dependența energiei electronului de numărul cuantic azimutal l pentru un n dat. Această dependență este legată de deosebirile în distribuția densității electronice pentru electroni cu l diferiți. Așa cum am văzut în § 6.3, o dată cu micșorarea lui l apar niște maxime ale densității electronice, situate mai aproape de nucleu (vezi figura 6.5, comparînd, de exemplu, distribuțiile pentru electronii $3d$, $3p$ și $3s$). În cazul unui atom cu un singur electron, aceasta nu influențează asupra valorii energiei, deoarece cîmpul care acționează asupra electronului este peste tot coulombian, potențialul lui descrescînd invers proporțional cu distanța.

Situația se schimbă esențial în cazul unui atom cu mai mulți electroni. Asupra electronului în cauză acționează un cîmp al cărui potențial depinde, conform cu (7.3), nu numai de $1/r$, ci și de ecranarea nucleului de către ceilalți electroni, care, o dată cu creșterea distanței, se mărește. Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive, asupra unui electron aflat la distanța r de nucleu acționează sarcina nucleului micșorată cu sarcina tuturor electronilor aflați în interiorul sferei de rază r (fig. 7.2) dacă se presupune că densitatea electronică a acestor electroni este distribuită respectînd o simetrie sferică. Cînd electronul considerat se apropie de nucleu, sarcina efectivă care acționează asupra lui se mărește; cu cît intervalul de timp pe care-l petrece electronul în vecinătatea nucleului este mai mare, cu atît legătura lui este mai puternică.

Să considerăm, de exemplu, electronul exterior din atomul de Li care are completată pătura interioară $1s^2$. Pentru electronul exterior $2s$, avem, în conformitate cu figura 6.5, două maxime ale densității electronice; de observat că, în timp ce cel de-al doilea maxim al densității electronice

este situat cu mult dincolo de limitele păturii electronice interioare, primul maxim cade parțial în interiorul acestei pături electronice. În conformitate cu reprezentările intuitive, putem spune că electronul $2s$ *pătrunde* în interiorul păturii completate; o parte din timp el se găsește în apropierea nucleului[*]. Dacă, în afara păturii $1s$, asupra lui acționează aproximativ sarcina $Z^* = 1$ (sarcina nucleului mai puțin sarcina a doi electroni $1s$), în interior această sarcină crește pînă la $Z^* = Z = 3$. Pentru electronul $2p$, cînd densitatea electronică are doar un singur maxim depărtat, pătrunderea în interiorul păturii interioare este neînsemnată. În consecință, legătura electronului $2s$ cu nucleul este mai puternică decît legătura cu nucleul a electronului $2p$.

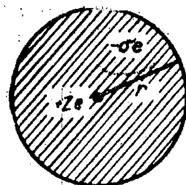


Fig. 7.2. — Ecranarea electronului exterior produsă de electronii interiori.

Ideea conform căreia o dată cu completarea cu electroni a păturilor cu $n = 1, 2, 3, \ldots$ aceste straturi sînt perfect separate unul de celălalt, iar electronii unui anumit strat cu $n = n'$ sînt localizați, indiferent de valoarea lui l, între straturile cu $n = n' - 1$ și $n' = n + 1$, constituie o aproximație prea grosieră. În realitate, localizarea este doar parțială și electronii pătrund în interiorul straturilor mai profunde. Această pătrundere este cu atît mai mare, cu cît l este mai mic; o dată cu creșterea pătrunderii, legătura dintre electroni și nucleu se consolidează și energia lui se micșorează. În felul acesta, energia electronilor pentru un n dat este cu atît mai mică, cu cît l este mai mic.

Calcularea pe baza mecanicii cuantice, a pătrunderii electronilor din păturile exterioare (cu valori mai mari ale lui n) în interiorul păturilor mai profunde (avînd n mai mic) este foarte complicat, însă chiar considerentele calitative expuse mai sus lămuresc esența lucrurilor.

Pentru prima oară ideea pătrunderii electronilor din păturile exterioare în interiorul păturilor complete a fost dezvoltată în cadrul teoriei lui Bohr, vorbindu-se despre orbite ce se întrepătrund. Cu cît o orbită eliptică este mai alungită, adică cu cît $k = l + 1$ este mai mic, cu atît electronul pătrunde mai mult în interiorul păturilor complete și cu atît mai mult se consolidează legătura lui.

În figura 7.3, care arată așezarea reciprocă a orbitelor cu $n = 1, 2, 3$ pentru un atom cu un singur electron, se observă clar pătrunderea electronilor $2s$ ($n = 2$, $k = 1$), $3s$ ($n = 3$, $k = 1$), și $3p$ ($n = 3$, $k = 2$) în interiorul orbitelor $1s$ ($n = 1$, $k = 1$) și $2p$ ($n = 2$, $k = 2$). Trebuie avut în vedere faptul că pentru atomi cu mai mulți electroni, ca urmare a creșterii sarcinii efective care acționează asupra electronului în timpul apropierii lui de nucleu, întrepătrunderea devine și mai pronunțată.

Despre „*orbite penetrante*" se poate vorbi în mod convențional și în cadrul concepțiilor mecanicii cuantice, bazîndu-ne pe analogia dintre orbitele teoriei lui Bohr și distribuția densității electronice.

---

[*] În conformitate cu mecanica cuantică există o anumită probabilitate pentru a-l găsi la distanțe mici față de nucleu.

Dacă avem electroni exteriori cu valori mari ale lui l, mai ales pentru n mari, atunci, practic, ei se mișcă dincolo de limitele păturilor complete, densitatea electronică în regiunile lor interioare este mică și ei nu pătrund apreciabil în interiorul acestor pături; stările lor corespund la *orbite nepenetrante*. În cazul în care există doar un singur electron exterior

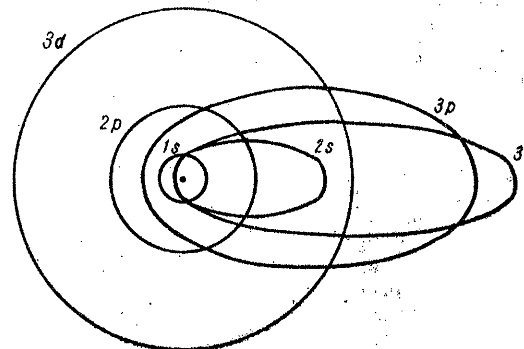


Fig. 7.3. — Orbite penetrante și nepenetrante.

nepenetrant care se mișcă sub acțiunea nucleului cu sarcina Z și a tuturor celorlalți ($Z - 1$) electroni interiori, energia lui va fi determinată de aceeași formulă ca și în cazul atomului de hidrogen; în acest caz, Z^* din formula (7.6) este pur și simplu egal cu unitatea. Starea unui asemenea electron este hidrogenoidă. Dimpotrivă, în cazul electronilor exteriori cu valori mici ale lui l, densitatea electronică din păturile interioare este suficient de mare și ei pătrund mult în interiorul păturilor complete; stările lor corespund *orbitelor penetrante*. Această pătrundere conduce la o micșorare bruscă a constantei de ecranare și la o creștere corespunzătoare a sarcinii efective. Așa cum vom vedea mai tîrziu, folosind pentru exemplificare atomii metalelor alcaline (vezi cap. 8, p. 256), tăria legăturii electronului poate să crească în acest caz de cîteva ori. Acest efect apare foarte pronunțat în cazul electronilor s; pentru aceștia, densitatea electronică în originea coordonatelor este diferită de zero (vezi § 6.3, p. 206), ceea ce favorizează mult consolidarea legăturii lor.

§ 7.4. MECANISMUL COMPLETĂRII STRATURILOR ȘI PĂTURILOR ELECTRONICE

Să analizăm mai în amănunt mecanismul completării straturilor și păturilor pentru elementele consecutive, indicat în tabela 7.2 (vezi p. 241). În această tabelă este dat pentru fiecare element, într-o scriere prescurtată, numărul electronilor din ultimele pături în curs de completare (de exemplu

pentru Cr ($Z = 24$) d^5s înseamnă existența a cinci electroni $3d$ și a unui electron $4s$), și se poate scrie cu ușurință întreaga configurație electronică (pentru Cr $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s$).

Pentru primele trei perioade ale sistemului lui Mendeleev, completarea se desfășoară în ordinea normală, $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ și la Ar ($Z = 18$) se încheie completarea păturilor $3s^2$ și $3p^6$ a stratului M ($n = 3$). Argonul constituie analogul neonului cu păturile exterioare $2s^2$ și $2p^6$ complete.

La K ($Z = 19$) începe completarea păturii cu $n = 4$, ceea ce ne arată că energia electronului $4s$ este mai mică decît energia electronului $3d$. Pătura $4s$ se completează în întregime, adică cu doi electroni, la elementul următor, Ca ($Z = 20$), iar după aceea, începînd cu Sc ($Z = 21$), are loc completarea păturii mai profunde $3d$ ($n = 3$). De observat că energiile de legătură ale electronilor $4s$ și $3d$ sînt apropiate între ele și între acești electroni are loc o „concurență", fapt menționat în tabela 7.2 cu ajutorul parantezelor. În particular, pentru Cr ($Z = 24$) este mai convenabilă configurația pentru care în starea $3d$ se leagă electronul excedentar, iar în starea $4s$ rămîne doar un singur electron. Aici se manifestă tendința electronului $3d$ cu un n mai mic de a se lega mai puternic decît electronul $4s$ cu un n mai mare. În același timp, deosebit de pronunțată apare tendința electronilor $3d$ de a forma fie o pătură completată la jumătate ($3d^5$) fie o pătură completă ($3d^{10}$). În cazul Cu ($Z = 29$), pătura $3d$ este completată, însă în starea $4s$ există doar un singur electron. La Zn ($Z = 30$) se adaugă un al doilea electron $4s$, după care, începînd cu Ga ($Z = 31$), se completează pătura $4p$, care se încheie la Kr ($Z = 36$). Elementele cuprinse între Ga și Kr sînt analoge cu elementele cuprinse între B și Ne și între Al și Ar.

A patra perioadă (mare) a sistemului se termină la Kr și în felul acesta corespunde completării păturilor $4s$, $3d$ și $4p$.

Începînd cu Rb ($Z = 37$), are loc completarea păturii $5s$; completarea ulterioară se face în mod analog cu perioada a 4-a. După pătura $5s$ se completează pătura $4d$, avînd loc concurența electronilor $4d$ și $5s$. Tendința electronului $4d$ de a fi mai puternic legat decît electronul $5s$ se manifestă destul de pronunțat. Pentru majoritatea elementelor la care se completează pătura $4d$, în pătura $5s$ există doar un singur electron, iar la Pd ($Z = 46$) tendința spre formarea unei pături complete $5d^{10}$ este atît de mare, încît pătura $5s$ rămîne pur și simplu necompletată. Pătura $5s$ se completează definitiv la Cd ($Z = 48$); după aceea se completează pătura $5p$ la elementele cuprinse între In ($Z = 49$) și Xe ($Z = 54$). Xe constituie ultimul element din perioada a cincea.

Perioada a cincea este analogă cu perioada a patra și corespunde completării păturilor $5s$, $4d$ și $5p$.

Începînd cu Cs ($Z = 55$) are loc completarea păturii $6s$, însă completarea ulterioară se complică din cauza faptului că apare o concurență între electronii $6s$, $5d$ și $4f$. În cazul La ($Z = 57$), unul dintre electroni pătrunde în pătura $5d$, însă la elementele următoare electronii $5d$ lipsesc și se completează pătura $4f$; doar la Gd ($Z = 64$) și probabil la Tb ($Z = 65$) în pătura $5d$ pătrunde iarăși un electron. Completarea păturii „pămînturilor

rare" se încheie la Yb ($Z = 70$), iar începînd cu Lu ($Z = 71$) are loc completarea definitivă a pătrunderii $5d$, care se încheie la Au ($Z = 79$). În același timp continuă concurența dintre electronii $6s$ și $5d$, cu o tendință pronunțată spre formarea păturii complete $5d^{10}$. Astfel, la Pt ($Z = 78$), în pătura $6s$ există un singur electron.

A șasea perioadă se determină cu elementele cuprinse între Tl ($Z = 81$) și Rn ($Z = 86$), la care se completează pătura $6p^6$.

Începînd cu elementul Fr ($Z = 87$), are loc completarea păturii $7s$. După aceea are loc concurența electronilor $7s$, $6d$ și $5f$; aici însă, spre deosebire de concurența electronilor $6s$, $5d$ și $4f$ din perioada a șasea, tendința spre completarea păturii f la început este mai puțin pronunțată. Nu numai la Ac ($Z = 89$), ci și la Th ($Z = 90$) nu apar încă electronii $5f$, un electron $6d$ rămîne la U ($Z = 92$) și Np ($Z = 93$). Electronii $6d$ lipsesc chiar la Pu ($Z = 94$) și Am ($Z = 95$) [254 a]. Fără îndoială că la elementele transuraniene depărtate — einsteiniu Es ($Z = 99$), fermiu Fm ($Z = 100$) și mendeleeviu Md ($Z = 101$) — trebuie să se completeze doar pătura $5f$, electronii $6d$ lipsind cu desăvîrșire.

Pînă în prezent am vorbit despre mecanismul completării straturilor și păturilor electronice ale atomilor neutri. Metodele spectroscopice sînt folosite însă pe scară largă nu numai pentru studiul atomilor neutri, ci și pentru studiul ionilor. La ionizare, atomul pierde la început electronul cel mai slab legat, transformîndu-se într-un ion cu o singură sarcină, după aceea pierde cel de-al doilea electron, următor din punctul de vedere al tăriei legăturii, transformîndu-se într-un ion cu două sarcini ș.a.m.d. Termenii șirului izoelectronic, format din atomul neutru cu Z electroni și din ioni cu $Z - k$ electroni (k — gradul de ionizare, $k = 1, 2, 3, \ldots$), prezintă o asemănare considerabilă. De regulă, ei au configurații electronice normale cu aceeași distribuție a electronilor după straturi și pături, nivele de energie distribuite în mod analog și spectre asemănătoare. O dată cu creșterea sarcinii nucleului pentru același număr de electroni exteriori, crește distanța dintre nivele. Așa cum am văzut, pentru cel mai simplu șir izoelectronic (6.1) aceste distanțe cresc proporțional cu Z^2 (vezi (6.13)). Pentru atomii cu mai mulți electroni, creșterea distanțelor dintre nivele este determinată de creșterea sarcinii efective Z^* din formula (7.6). Dacă constantele de ecranare își păstrează valorile lor o dată cu creșterea sarcinii nucleului (ceea ce într-o serie de cazuri are loc cu suficientă precizie, mai ales pentru păturile electronice interioare), atunci la trecerea de la atomul neutru al elementului cu numărul de ordine Z la ionul izoelectronic de k ori ionizat, aparținînd elementului cu numărul de ordine $Z + k$, sarcina efectivă $Z^* = Z - \sigma_{nl}$ se înlocuiește prin sarcina $Z^{*\prime} = Z + k - \sigma_{nl} = Z^* + k$. Energiile nivelelor sînt în raportul

$$\frac{Z^{*\prime 2}}{Z^{*2}} = \frac{(Z^* + k)^2}{Z^{*2}} . \qquad (7.15)$$

Dat fiind că Z^* pentru nivele diferite poate fi diferit (mai mare pentru nivelele mai profunde și mai mic pentru nivele mai înalte), rezultă

că şi scara distanţelor dintre nivele se poate schimba pentru ei în mod diferit.

În cazul existenţei concurenţei între diverşi electroni, de exemplu la începerea completării păturilor d şi f, o dată cu modificarea sarcinii nucleului se poate schimba tăria relativă a legăturii acestor electroni şi succesiunea nivelelor este alta. Un exemplu tipic îl oferă şirul izoelectronic Cs I, Ba II, La III şi Ce IV (55 de electroni); pentru Cs I şi Ba II, starea normală a electronului exterior este starea $6s$, pentru La III starea $5d$ şi pentru Ce IV starea $4f$ (pentru amănunte vezi cap. 8, p. 281).

§ 7.5. PROPRIETĂŢILE ELEMENTELOR CU PĂTURI COMPLETE ŞI INCOMPLETE

Proprietăţile fizice şi chimice ale elementelor sînt determinate, în fond, de electronii cei mai slab legaţi din păturile exterioare. Elementele avînd configuraţii analoge ale electronilor exteriori şi care diferă doar prin numerele cuantice principale (şi avînd aceleaşi numere cuantice azimutale) prezintă proprietăţi asemănătoare şi fac parte din aceeaşi grupă chimică. Astfel pentru metalele alcaline este caracteristică prezenţa unui singur electron exterior s, situat în afara straturilor interioare complete; la Li — a electronului $2s$ (stratul $n = 1$ este completat cu electroni $1s$), la Na — a electronului $3s$ (stratul $n = 2$ este completat cu electroni $2s$ şi $2p$), la K — a electronului $4s$ (stratul $n = 3$ este completat cu electroni $3s$ şi $3p$) ş.a.m.d. Pentru elementele grupei a treia este caracteristică prezenţa a trei electroni exteriori ns^2np: $2s^2 2p$ la B, $3s^2 3p$ la Al, $4s^2 4p$ la Ga ş.a.m.d.

Numărul electronilor exteriori determină valenţa maximă a elementelor. În exemplele citate ea este egală, respectv, cu 1 şi 3. O stabilitate deosebită prezintă elementele avînd păturile interioare completate şi la care lipsesc electronii exteriori slab legaţi — gazele inerte He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn —, avînd următoarele configuraţii electronice ale ultimei pături complete: $1s^2$, $2p^6$, $3p^6$, $4p^6$, $5p^6$, $6p^6$. Aceste elemente sînt inactive din punct de vedere chimic.

Din punctul de vedere al proprietăţilor spectrale, un rol foarte important îl joacă deosebirea dintre păturile complete şi necomplete. *Pentru o pătură completă (sau pentru un ansamblu de asemenea pături), valorile momentelor cinetice orbital, de spin şi total, sînt nule şi-i corespunde un singur nivel de energie nedegenerat.*

De aceasta ne putem convinge în felul următor. Momentul mecanic total $\mathbf{J}$ pentru cei k electroni este

$$\mathbf{J} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \ldots + \mathbf{l}_k + \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \ldots + \mathbf{s}_k, \tag{7.16}$$

unde $\mathbf{l}_i$ şi $\mathbf{s}_i$ sînt momentele orbital şi de spin ale electronului i. El se poate prezenta ca o sumă între momentul orbital total $\mathbf{L}$ şi momentul total de spin $\mathbf{S}$:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \tag{7.17}$$

unde $\mathbf{L} = \sum_{i=1}^{k} \mathbf{l}_i$ şi $\mathbf{S} = \sum_{i=1}^{k} \mathbf{s}_i$. În mod corespunzător, proiecţia momentului total pe direcţia preferenţială z este

$$J_z = l_{1z} + l_{2z} + \ldots + l_{kz} + s_{1z} + s_{2z} + \ldots + s_{kz} \tag{7.18}$$

sau

$$J_z = L_z + S_z, \tag{7.19}$$

unde $L_z = \sum_{i=1}^{k} l_{iz}$ şi $S_z = \sum_{i=1}^{k} s_{iz}$ sînt proiecţiile momentelor totale orbital şi de spin.

Pentru o pătură completă, care conţine $2(2l + 1)$ electroni echivalenţi, numerele cuantice m_l şi m_s capătă toate perechile posibile de valori. Pentru $l = 0, 1, 2, 3$, aceste perechi de valori sînt date în tabela 6.1 (p. 195).

Suma m_{l_i} pentru diverşii electroni dă valoarea m_L a proiecţiei L_z a momentului orbital total $\mathbf{L}$, suma m_s valoarea m_S a proiecţiei S_z a momentului total de spin $\mathbf{S}$, iar suma totală a tuturor m_{l_i} şi m_{s_i} (egală cu $m_L + m_S$) valoarea m_J a proiecţiei J_z a momentului rezultant $\mathbf{J}$.

Datorită faptului că pentru electronii păturii complete m_{l_i} şi m_{s_i} capătă toate valorile posibile, atît pozitive, cît şi negative,

$$\sum_i m_{l_i} = m_L = 0; \quad \sum_i m_{s_i} = m_S = 0; \quad \sum_i (m_{l_i} + m_{s_i}) = m_L + m_S = m_J = 0, \tag{7.20}$$

adică are loc o compensare completă a proiecţiilor momentelor $\mathbf{L}$, $\mathbf{S}$, şi $\mathbf{J}$. Acest lucru se vede imediat din tabela 6.1. Suma valorilor m_l sau m_s, situate în acelaşi rînd, este nulă.

Din egalitatea cu zero a proiecţiilor rezultă egalitatea cu zero a valorilor momentelor corespunzătoare:

$$L = 0, \; S = 0, \; J = 0. \tag{7.21}$$

Se obţine o singură stare, care se caracterizează prin valori nule ale numerelor cuantice L, S şi J ce determină momentele orbitale de spin şi totale ale păturii complete. Afirmaţia făcută mai sus este astfel demonstrată.

Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive se poate spune că pentru o pătură completă are loc o compensare completă a momentelor orbitale şi de spin ale diverşilor electroni.

Starea (7.21) se notează cu $^1S_0$. Litera majusculă S indică valoarea $L = 0$; indicele 1 din stînga sus indică multiplicitatea $\varkappa = 2S + 1$ — numărul orientărilor posibile ale momentului total de spin, egal în cazul de faţă cu unitatea (se obţine o stare de singlet), indicele 0 din dreapta jos indică $J = 0$.

Pentru o pătură incompletă (sau pentru un ansamblu de asemenea pături) se obţine un ansamblu de valori posibile ale momentelor cinetice care o caracterizează şi astfel îi corespunde o serie de nivele de energie.

Aceasta se explică prin aceea că nu mai are loc o compensare totală a momentelor electronice orbitale și de spin. Momentele se pot însuma în mod diferit și se obțin o serie de stări. Ca urmare a interacțiunii momentelor, aceste stări au o energie diferită, adică se obține o serie de nivele de energie.

În cazul unui singur electron în pătură, la compunerea, conform cu (6.54), a momentului lui orbital cu cel de spin pentru a da momentul total $\mathbf{j}$ al atomului se obțin $2(2l + 1)$ stări diferite. Energia depinde de numărul cuantic $j = l \pm \frac{1}{2}$, care poate lua două valori și, în consecință, se obțin două nivele de energie.

În cazul a doi sau mai mulți electroni, determinarea numărului și a caracteristicilor stărilor și nivelelor de energie posibile constituie o problemă mai complicată decît în cazul atomului cu un singur electron, problemă care va fi discutată în capitolul 9.

Este important faptul că ansamblului de electroni care nu formează pături complete îi corespunde o serie de stări diferite și o serie de nivele de energie. În acest caz, caracteristicile de bază ale nivelelor de energie sînt paritatea nivelelor și valorile numărului cuantic J, care determină valorile momentului mecanic total al atomului.

Paritatea tuturor nivelelor și a stărilor corespunzătoare lor aparținînd unei anumite configurații electronice este aceeași. Din această cauză putem vorbi despre *configurații pare* și *impare*. Paritatea unei configurații date, adică faptul dacă ea este sau nu pară, se determină printr-o regulă foarte simplă. Dacă configurația conține un *număr par* de electroni cu l *impar* (electroni impari, adică electroni p, f, ...), ea este *pară*; dacă configurația conține un număr impar de asemenea electroni, ea este *impară*. Configurațiile care conțin doar electroni cu l par (electroni pari, adică electroni s, d, ...) sînt totdeauna pare, indiferent de numărul electronilor respectivi.

Regula de mai sus se deduce foarte simplu. Dacă reprezentăm funcția de undă pentru o anumită stare a atomului sub forma (7.5), atunci la o oglindire în centru își păstrează semnul factorii corespunzători electronilor pari și își schimbă semnul factorii corespunzători electronilor impari. De aceea semnul funcției de undă totale, care determină paritatea sau imparitatea stării respective (vezi § 3.3, p. 86), este determinat de faptul dacă numărul factorilor care își schimbă semnul (adică numărul electronilor impari) este par sau impar. În cazul unui număr par al acestor factori, funcția este pară, iar în cazul unui număr impar este impară. Această proprietate se păstrează și pentru orice combinație liniară a funcțiilor de undă, deoarece putem combina doar funcțiile de undă avînd aceeași paritate*. În particular, la trecerea de la funcțiile (7.5) la funcțiile de undă antisimetrice (3.25), paritatea se păstrează, ceea ce rezultă imediat din invarianța parității față de o permutare a electronilor (paritatea funcției (7.20) este aceeași ca a funcției (7.5)).

---

* Doar în acest caz forma combinației liniare este invariantă față de o oglindire în centru, adică $\psi = \sum_i C_i \psi_i$ se transformă în $\psi' = \sum_i C_i \psi'_i$ cu aceleași configurații C_i ($\psi' = \pm \psi$).

Toate configurațiile constituite numai din pături complete sînt pare, deoarece conțin totdeauna un număr par de electroni de fiecare specie. Configurațiile cu pături incomplete pot fi atît pare, cît și impare; paritatea lor este determinată numai de electronii din păturile incomplete. De exemplu, configurația normală $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$ a atomului de siliciu este pară, deoarece conține un număr par de electroni p impari în pătura incompletă $3p$, iar configurația normală a atomului de fosfor $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$ este impară, deoarece conține un număr impar de electroni în aceeași pătură.

Menționăm că, în conformitate cu regulile de selecție (4.153) și (4.154), în cazul unei radiații de dipol se combină nivelele configurațiilor de paritate diferită, iar în cazul radiațiilor de dipol magnetică și de cvadripol nivelele configurațiilor de aceeași paritate (între altele și nivelele configurației date între ele, deoarece au toate aceeași paritate). Nivelele configurațiilor impare se notează de obicei în spectroscopia atomică scriind indicele "°" în dreapta sus, lîngă simbolul nivelului; nivelele configurațiilor pare se scriu fără indice.

Numărul cuantic J corespunzător nivelelor unei configurații cu pături incomplete ia totdeauna o serie de valori; în cazul unui număr par de electroni din atom, toate valorile lui J sînt întregi, iar în cazul unui număr impar de electroni sînt semiîntregi. Vom discuta în detaliu ulterior, în capitolul 9 (vezi p. 298), această problemă deosebit de importantă; tot acolo va fi discutată, într-o formă generală, și problema altor caracteristici ale nivelelor de energie în afara caracteristicii privind paritatea și valorile lui J.

§ 7.6. TIPURILE SPECTRELOR DIVERSELOR ELEMENTE

Particularitățile spectrelor optice ale diverselor elemente sînt legate de așezarea acestora în sistemul periodic.

După caracterul lor, spectrele atomice ale diverselor elemente, condiționate de electronii exteriori, pot fi împărțite într-o serie de tipuri. Elementele care în tabela 7.2 apar în aceeași coloană fac parte din aceeași categorie spectrală (tipurile spectrelor sînt indicate în rîndul de jos). Aceste tipuri de spectre sînt următoarele:

1. *Spectrele monoelectronice ale elementelor cu pătura exterioară s.* În stare normală există un singur electron exterior s a cărui trecere pe nivele mai înalte duce la apariția unui spectru cu serii spectrale net conturate. Asemenea spectre au metalele alcaline Li, Na, K, Rb, Cs și Fr.

Cu, Ag și Au prezintă de asemenea spectre cu serii bine conturate; ei au un electron exterior ns în afara ultimei pături complete $(n-1)d^{10}$. Peste acest spectru monoelectronic simplu, condiționat de tranzițiile electronului exterior, se suprapune însă un spectru mai complicat, care se obține cu ocazia excitării unuia dintre electronii păturii $(n-1)d^{10}$; spectrul respectiv trebuie atribuit celui de-al cincilea tip spectral (vezi mai jos).

Din prima categorie de spectre face parte și spectrul hidrogenului, pe care l-am discutat în capitolul 6 și care, bineînțeles, ocupă un loc aparte din cauza simplicității sale și importanței pe care o are pentru interpretarea tuturor celorlalte spectre.

2. *Spectrele bielectronice ale elementelor cu pătură exterioară s.* În stare normală există doi electroni exteriori *s* care completează pătura corespunzătoare. Acești electroni se excită cu ușurință; cu ocazia excitării unuia dintre ei apare de asemenea un spectru cu serii bine conturate, însă mai complicat decît în cazul atomilor cu un singur electron exterior.

Asemenea spectre prezintă Be, Mg, Ca, Sr, Ba și Ra, la care pătura ns^2 urmează după pătura completă $(n-1)\,p^6$, cum și metalele alcaline (la Be — $2s^2$, imediat după $1s^2$), cum și Zn, Cd și Hg, la care această pătură urmează după pătura completă $(n-1)d^{10}$. Spectru bielectronic prezintă și He cu configurația normală $1s^2$, care ocupă un loc aparte, deși, din anumite puncte de vedere, acest spectru este un spectru bielectronic tipic, totuși el se deosebește de spectrele bielectronice ale altor elemente prin aceea că electronii $1s$ sînt foarte puternic legați în comparație cu electronii nl $(n \geqslant 2)$ și spectrul este greu excitabil, ca și spectrele altor gaze inerte.

3. *Spectrele elementelor cu pături p în curs de completare.* Trăsăturile caracteristice ale acestor spectre sînt determinate de prezența în configurația normală a electronilor exteriori, cum și de rolul esențial al configurațiilor care conțin doi sau mai mulți electroni *p* echivalenți.

Spectre complicate de acest tip prezintă elementele cuprinse între B și F din perioada a doua, între Al și Cl din perioada a treia, între Ga și Br din perioada a patra, între In și I din perioada a cincea și între Tl și At din perioada a șasea.

Pentru spectrele elementelor cu unul sau cu doi electroni *p* în configurația normală (B, Al, Sc, Y, Tl și C, Si, Ge, Sn și Pb) este caracteristic rolul esențial al electronilor *s* din pătura ns^2. Configurațiile normale ns^2np și ns^2np^2 dau cu ocazia excitării configurațiile $nsnp^2$ și, respectiv, $nsnp^3$.

4. *Spectrele elementelor cu pături p complete.* În stare normală există ultima pătură completă np^6. Cu ocazia excitării apare o configurație formată din restul atomic np^5 și un electron exterior excitat, ceea ce determină anumite trăsături caracteristice ale spectrelor ce se obțin. Spectre de acest tip prezintă gazele inerte Ne, Ar, Kr, Xe și Rn.

5. *Spectrele elementelor cu pături d în curs de completare.* Trăsăturile caracteristice ale spectrelor elementelor la care are loc procesul de completare a păturii interioare *d* este determinat de prezența electronilor echivalenți $(n-1)d$ și de concurența acestora cu electronii *ns*. Spectre de acest tip, încă mai complicate decît spectrele anterioare, au elementele cuprinse între Sc și Ni din perioada a patra (completarea păturii $3d$), între Y și Pd din perioada a cincea (completarea păturii $4d$) și între Lu și Pt din perioada a șasea (completarea păturii $5d$).

6. *Spectrele elementelor cu pături f în curs de completare.* Trăsăturile caracteristice ale spectrelor elementelor la care are loc completarea păturii interioare *f* sînt determinate de prezența electronilor echivalenți $(n-2)f$ și de concurența acestora atît cu electronii $(n-1)d$, cît și cu electronii *ns*. Spectre de acest tip și care se disting printr-o complexitate deosebită au elementele cuprinse între La și Yb din perioada a șasea (completarea păturii $4f$) și elementele începînd cu Ac din perioada a șaptea (completarea păturii $5f$).

Trebuie subliniat că împărțirea spectrelor după tipuri este oarecum convențională pînă la un anumit punct. De exemplu, așa cum s-a mai indicat, spectrele Cu, Ag și Au reprezintă de fapt o suprapunere între spectrul simplu de primul tip și spectrul complicat de tipul al cincilea. Spectrele elementelor cu pături în curs de completare se pot deosebi considerabil după caracterul lor, în funcție de numărul electronilor echivalenți și în funcție de prezența altor electroni care concurează cu ei. Cu toate acestea, o asemenea împărțire este utilă pentru o analiză sistematică a spectrelor.

În capitolul 8 vom studia în primul rînd spectrele monoelectronice ale metalelor alcaline. Capitolul 9 este consacrat bazelor sistematicii generale a spectrelor complexe. În capitolele următoare sînt discutate diverse tipuri de spectre complexe, condiționate de prezența a doi sau mai mulți electroni exteriori, în conformitate cu clasificarea expusă mai sus. Paralel cu spectrele atomilor neutri, vom discuta în capitolele respective și spectrele atomilor ionizați, izoelectronici cu primii, și care au configurații normale analoge (p. 247).

8

Spectrele monoelectronice ale atomilor cu un singur electron exterior S

§ 8.1. NIVELUL FUNDAMENTAL AL ATOMILOR METALELOR ALCALINE

Atomii metalelor alcaline litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu și ai elementului artificial franciu au un singur electron exterior, care în stare normală este un electron s. Spectrele acestor atomi sînt spectre monoelectronice tipice.

Configurațiile electronice ale atomilor metalelor alcaline în stare normală sînt date în tabela 8.1.

Tabela 8.1

Configurațiile electronice ale atomilor metalelor alcaline

Denumirea elementului	Simbolul	Z	Configurația electronică						
Litiu	Li	3	$1s^2$	**2s**					
Sodiu	Na	11	$1s^2$	$2s^22p^6$	**3s**				
Potasiu	K	19	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	**4s**			
Rubidiu	Rb	37	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^23d^{10}4p^6$	**5s**		
Cesiu	Cs	55	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^23d^{10}4p^6$	$5s^24d^{10}5p^6$	**6s**	
Franciu	Fr	87	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^23d^{10}4p^6$	$5s^24d^{10}5p^6$	$6s^24f^{10}5d^{10}6p^6$	**7s**
			2	8	8	18	18	32	
			Numărul electronilor din pături						

Electronul ns este un electron exterior, n variind de la 2 (pentru litiu) pînă la 7 (pentru franciu).

Spre deosebire de atomul de hidrogen și de ionii hidrogenoizi, în care nucleul acționează direct asupra singurului electron existent, în cazul atomilor metalelor alcaline asupra electronului exterior acționează nu numai nucleul, ci și păturile interioare care îl ecranează pe primul.

Ultima pătură completă pentru toate elementele grupei în afară de litiu este pătura $(n-1)p^6$, pentru care numărul cuantic principal este mai mic cu o unitate decît numărul cuantic principal al electronului exterior: pătura $2p^6$ pentru Na (cu electronul exterior $3s$), pătura $3p^6$ pentru K (cu

electronul exterior $4s$) ş.a.m.d. Litiul ocupă un loc mai aparte, deoarece el are doar pătura interioară $1s^2$ şi nu are electroni p interiori faţă de electronul $2s$.

Deosebit de importantă este problema tăriei legăturii electronului exterior în starea normală s, cu alte cuvinte problema energiei de ionizare a atomului.

Exprimînd energia electronului s prin sarcina efectivă $Z^* = Z - \sigma_{ns}$ după formula (7.6) putem scrie

$$E_{ns} = -\frac{RZ^{*2}}{n^2} = -\frac{R(Z - \sigma_{ns})^2}{n^2} = -W_{ion}. \tag{8.1}$$

La toţi atomii consideraţi, în păturile interioare există $Z - 1$ electroni. De aceea, dacă electronii interiori ar fi ecranat complet electronul exterior, constanta de ecranare ar fi avut valoarea $\sigma_{ns} = Z - 1$ şi formula (8.1) s-ar fi redus la formula obişnuită (1.5), corespunzătoare atomului de hidrogen. Valorile corespunzătoare ale energiei de legătură sînt indicate în coloana a patra din tabela 8.2. Se observă că, dacă ecranarea datorită păturilor interioare ar fi fost totală, energia de legătură ar fi scăzut brusc de la Li la Cs şi pentru K, Rb şi Cs ar fi fost mai mică decît 1 eV. În realitate însă, energia de legătură este mult mai mare, datorită faptului că electronii s "pătrund" în interiorul păturilor complete şi ecranarea nu este totală (vezi § 7.3). Valorile energiei de legătură reale, care descresc relativ lent de la Li la Cs, sînt date în coloana a cincea din tabela 8.2. Se constată că, dacă pentru Li energia de legătură creşte aproximativ cu 60% în comparaţie cu energia de legătură a electronului cu acelaşi n din atomul de hidrogen ($W_{ion} = 3{,}40$ eV pentru $n = 2$), pentru Cs ea creşte de zece ori. Calitativ acest lucru se înţelege imediat: o dată cu creşterea numărului cuantic principal, maximul interior al densităţii electronice rămîne foarte apropiat de nucleu, iar sarcina nucleului creşte şi de aceea pătrunderea electronului în interiorul păturilor complete joacă un rol din ce în ce mai mare. Din punctul de vedere al teoriei lui Bohr, aceasta

Tabela 8.2

Caracteristicile energetice ale stării normale a atomilor metalelor alcaline

Denumirea elementului	Simbol	Z	Energia de legătură, eV		Z^*	σ_{ns}	n	n^*	Δ	m	[illegible]
			pentru $\sigma_{ns}=Z-1$	reală							
Litiu	Li	3	3,40	5,39	1,26	1,74	2	1,59	0,41	1	0,59
Sodiu	Na	11	1,51	5,14	1,84	9,16	3	1,63	1,37	1	0,63
Potasiu	K	19	0,850	4,34	2,25	16,75	4	1,77	2,23	1	0,77
Rubidiu	Rb	37	0,545	4,18	2,77	34,23	5	1,80	3,20	1	0,80
Cesiu	Cs	55	0,378	3,89	3,12	51,88	6	1,87	4,13	1	0,87

înseamnă o mişcare a electronului după elipse din ce în ce mai turtite şi avînd distanţa minimă faţă de nucleu de ordinul a $\frac{a_0}{2Z}$ (vezi (6.34)).

În coloanele a şasea şi a şaptea din tabela 8.2 sînt date valorile Z^* ale sarcinii efective şi valorile σ_{ns} ale constantei de ecranare, calculate după formula (8.1), pornindu-se de la valorile reale ale energiei de ionizare. Sarcina efectivă creşte de la litiu la cesiu: electronul, pătrunzînd în interiorul păturilor complete, este supus din ce în ce mai mult acţiunii nucleului.

Energia electronului (8.1) poate fi scrisă sub o altă formă, considerînd că sarcina nucleului care acţionează asupra electronului este egală cu unitatea, însă introducînd în locul valorii reale a numărului cuantic principal n valoarea lui efectivă n^*. Se ajunge astfel la formula

$$E = -\frac{R}{n^{*2}}, \tag{8.2}$$

unde

$$n^* = n - \Delta. \tag{8.3}$$

Mărimea Δ poartă denumirea de *defect cuantic*.

Valorile numărului cuantic efectiv n^* şi ale defectului cuantic Δ pentru starea fundamentală a atomilor metalelor alcaline sînt date de asemenea în tabela 8.2 (coloanele 9 şi 10). Defectul cuantic creşte după o anumită lege de la litiu la cesiu.

§ 8.2. NIVELELE EXCITATE ŞI SERIILE SPECTRALE ALE ATOMILOR METALELOR ALCALINE

Nivelele excitate ale atomilor metalelor alcaline corespund stărilor posibile ale electronului exterior, în care el este legat mai slab decît în starea fundamentală ns. Sînt posibile toate stările s cu numărul cuantic principal mai mare decît n, cum şi toate stările p, d, f, în afară de acelea care corespund păturilor complete (vezi tabela 8.3). Pentru atomul unui element dat sînt posibile toate stările situate deasupra liniei separatoare din tabela 8.3; starea s, cea mai de jos, este normală, iar toate celelalte stări sînt excitate. Astfel pentru litiu este completată pătura $1s$, starea $2s$ este normală, iar stările $3s$, $4s$,... ; $2p$, $3p$, ... ; $3d$, $4d$, ... ; ... excitate. Pentru sodiu sînt complete păturile $1s$, $2s$ şi $2p$, starea $3s$ este normală, iar stările $4s$, $5s$, ... ; $3p$, $4p$, ... ; $3d$, $4d$, ... ; ... sînt excitate. În mod analog stau lucrurile şi pentru alte metale alcaline.

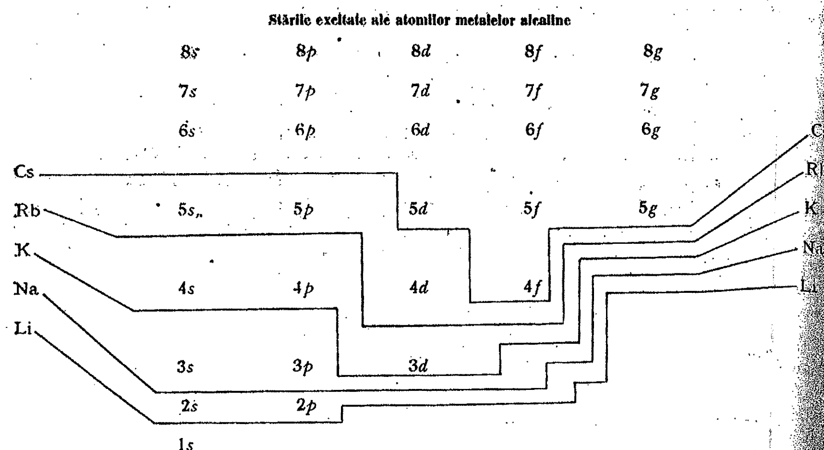
Nivelele avînd valori date ale numărului cuantic azimutal l formează o serie care converge spre limita de ionizare. Aşezarea reală a nivelelor pentru metalele alcaline este arătată în figura 8.1*. Nivelele sînt însemnate cu cerculeţe pline.

* Se neglijează despicarea de dubleţi a nivelelor; vezi § 8.3.

17 – c. 168

Tabela 8.3

Stările excitate ale atomilor metalelor alcaline



Liniile punctate orizontale indică poziția nivelelor atomului de hidrogen. Electronii foarte penetranți *s* și *p* sînt legați în atomii tuturor metalelor alcaline mult mai puternic decît în atomul de hidrogen. Pentru electronii *d* acest efect se manifestă doar la potasiu, rubidiu și cesiu. În toate cazurile, electronii *f* sînt practic legați ca în atomul de hidrogen; stările lor sînt *hidrogenoide*.

Trebuie menționat că în timp ce stabilitatea legăturii electronilor *s* și *p* avînd un *n* minim posibil descrește de la litiu la cesiu, stabilitatea legăturii electronilor *d* avînd un *n* minim posibil crește și se apropie de gradul de tărie al legăturii electronilor *p*.

Se observă că deosebirea dintre nivelele atomilor metalelor alcaline și nivelele atomilor de hidrogen este cu atît mai mare, cu cît *l* pentru un *n* dat este mai mic și cu cît *n* pentru un *l* dat este mai mic. Aceasta se explică prin pătrunderea din ce în ce mai adîncă a electronului exterior în păturile interioare o dată cu micșorarea lui *l* (adică o dată cu creșterea numărului maximelor densității norului electronic și cu apropierea de nucleu) și a lui *n* (adică o dată cu micșorarea dimensiunilor norului electronic).

În tabela 8.4 sînt date valorile numerice care caracterizează tăria legăturii electronului din atomul de sodiu în funcție de *n* și *l*. Pentru comparare se indică datele corespunzătoare pentru atomul de hidrogen. Sub fiecare valoare pentru sodiu este dat raportul dintre această valoare și valoarea corespunzătoare pentru hidrogen*. Așa cum arată datele din tabela 8.4 pentru un *l* dat în cazul nivelelor *s* și *p*, o dată cu creșterea lui

* Rădăcina pătrată din acest raport dă valoarea lui z^*.

n se produce atît micșorarea diferenței absolute între energiile de legătură ale electronului în atomii de sodiu și hidrogen, cît și o apropiere a raportului energiilor de legătură de unitate.

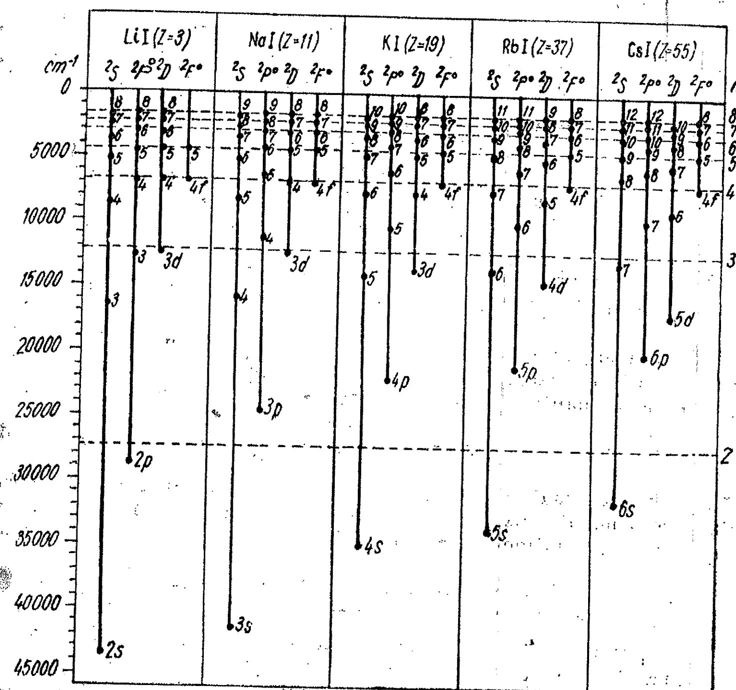


Fig. 8.1. — Nivelele de energie ale atomilor metalelor alcaline.

Din tabelă se vede că, pentru Na, electronul în stările *d* și *f* este practic legat la fel ca în atomul de hidrogen. Aceasta dovedește că în stările respective, spre deosebire de stările *s* și *p*, electronul este nepenetrant.

Variația legică a energiei în funcție de *n* pentru un *l* dat permite să se dea formule generale aproximative pentru nivelele de energie găsite pe cale empirică de către Rydberg [164] încă înainte de apariția teoriei lui Bohr*.

* Vezi capitolul 1, p. 43. Inițial aceste formule au fost date pentru termenii spectrali exprimați în numere de undă, ale căror diferențe sînt egale cu numerele de undă ale liniilor spectrale. Pe baza teoriei lui Bohr a fost stabilită proporționalitatea valorilor termenilor cu valorile energiei.

Tabela 8.4

Tăria legăturii electronului exterior din atomul de sodiu în funcție de n și l (în cm^{-1})

Numere cuantice	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
$l = 0$	41 450 3,40	15 710 2,30	8 249 1,88	5 077 1,66	3 438 1,54	2 481 1,45	1 875 1,39
$l = 1$	24 483 2,01	11 179 1,73	6 408 1,46	4 152 1,36	2 909 1,30	2 151 1,25	1 655 1,22
$l = 2$	12 277 1,008	6 901 1,006	4 413 1,006	3 062 1,005	2 249 1,004	1 721 1,004	1 359 1,004
$l = 3$		6 861 1,001	4 392 1,001	3 050 1,001	2 240 1,001	1 716 1,001	1 356 1,001
Atomul de hidrogen	12 186	6 855	4 387	3 047	2 238	1 714	1 354

Introducînd, în conformitate cu (8.2) și (8.3), numărul cuantic efectiv n^* și defectul cuantic Δ, putem scrie energia nivelului cu valori date ale numerelor cuantice n și l sub forma

$$E_{nl} = -\frac{R}{n^{*2}} = -\frac{R}{(n-\Delta_{nl})^2}, \tag{8.4}$$

în care defectul cuantic, în general vorbind, poate depinde atît de l, cît și de n. Se constată însă că pentru un l dat defectul cuantic este aproximativ constant. Obținem formulele

$$E_{ns} = -\frac{R}{(n-\Delta_s)^2}; \; E_{np} = -\frac{R}{(n-\Delta_p)^2}; \; E_{nd} = -\frac{R}{(n-\Delta_d)^2} \tag{8.5}$$

în care n parcurge valorile întregi începînd cu valoarea minimă posibilă (vezi tabela 8.3). Pentru nivelele s ale atomilor de litiu și sodiu, valorile n^* și Δ sînt date în tabela 8.5. După cum se vede, Δ este într-adevăr aproximativ constant.

Tabela 8.5

Numerele cuantice efective n^* și defectele cuantice Δ_s pentru nivelele s ale litiului și sodiului

Elementul		Numărul cuantic principal					
		$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$
Litiul	n^*	1,589	2,596	3,598	4,599	5,599	6,599
	Δs	0,411	0,404	0,402	0,401	0,401	0,401
Sodiul	n^*	—	1,627	2,643	3,648	4,651	5,652
	Δ_s	—	1,373	1,357	1,352	1,349	1,348

Formulele (8.5) pot fi justificate din punct de vedere teoretic, pornindu-se de la imaginea pătrunderii electronului exterior în interiorul păturilor complete. Se pot da formule mai exacte în care se ține seama de dependența relativ slabă a defectului cuantic de n.

Din tabela 8.5 se vede că defectele cuantice Δs pentru Na, în valoare absolută, sînt mai mari decît unitatea. Pentru K, Rb și Cs ele sînt și mai mari, așa cum o arată datele din tabela 8.2 (vezi p. 256) pentru starea fundamentală a atomilor metalelor alcaline. Totuși, în locul valorilor absolute ale numărului cuantic n se pot introduce valorile lui relative m, după schema următoare :

$$\left.\begin{array}{lllll} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 5s & 5p & 5d & 5f & 5g \\ 4s & 4p & 4d & 4f & \\ 3s & 3p & 3d & & \\ 2s & 2p & & & \\ 1s & & & & \end{array}\right| , \tag{8.6}$$

care înlocuiește schema din tabela 8.3 și este *aceeași* pentru atomii tuturor metalelor alcaline. În acest caz, starea s cea mai profundă se notează cu $1s$, starea cea mai profundă p cu $2p$ ș.a.m.d. Atunci formulele (8.5) se scriu sub forma

$$E_{ms} = -\frac{R}{(m+s)^2}, \; E_{mp} = -\frac{R}{(m+p)^2}, \; E_{md} = -\frac{R}{(m+d)^2}, \tag{8.7}$$

în care constantele s, p, d diferă de defectele cuantice prin semn și sînt egale cu

$$\begin{aligned} s &= -\Delta_s + (n-m); \\ p &= -\Delta_p + (n-m); \\ d &= -\Delta_d + (n-m). \end{aligned} \tag{8.8}$$

Aceste corecții sînt pozitive și, pentru electronii penetranți, se constată a fi de același ordin de mărime 0,5—1. Astfel, pentru nivelul fundamental al atomilor metalelor alcaline se obțin valorile arătate în ultima coloană din tabela 8.2 și care variază de la 0,59 pentru Li pînă la 0,87 pentru Cs*.

Formulele (8.7) reprezintă tocmai expresiile obținute de Rydberg. Formule mai riguroase, care diferă de (8.7) prin adăugarea în paranteza de la numitor a termenilor de forma α/m^2, au fost obținute de către Ritz.

Deși la numerotarea relativă a nivelelor de energie, în conformitate cu (8.6), apare cel mai clar asemănarea spectrelor atomilor diverselor metale alcaline, iar corecțiile s și p se obțin pentru aceștia de același ordin de mări-

* Aceste valori se obțin din valorile Δ_s, utilizînd prima din formulele (8.8). În cazul Li, în conformitate cu tabela 8,2, pentru nivelul $2s$ $\Delta_s = 0{,}41$ și $s = -0{,}41 + (2-1) = 0{,}59$, în cazul Na pentru nivelul $3s$ $\Delta_s = 1{,}37$ și $s = -1{,}37 + (3-1) = 0{,}63$ ș.a.m.d. Pentru toate nivelele arătate în figura 8.2, $m = 1$.

me, totuși actualmente se preferă numerotarea din tabela 8.3, care dă valorile reale ale numărului cuantic n și este în concordanță cu teoria sistemului periodic al elementelor.

Aspectul general al spectrelor atomilor metalelor alcaline este determinat de tranzițiile posibile dintre nivele cu valori diferite ale numărului cuantic azimutal l. În conformitate cu regula de selecție $\Delta l = \pm 1$, discutată în § 6.4 (vezi (6.45) și mai ales schema (6.47)), nivelele s se combină doar cu nivelele p, nivelele p cu nivelele s și cu nivelele d, nivelele d cu nivelele p și cu nivelele f. Tot ca în cazul atomului cu un singur electron, numărul cuantic principal poate varia cu orice mărime și, la o combinare dintre nivelul inferior cu un n_1 dat și nivelele superioare cu n_2 diferiți, se obțin de asemenea serii bine conturate. Deosebirea constă în aceea că pentru un n dat nivelele cu l diferiți se găsesc la o distanță considerabilă între ele (vezi fig. 8.1) și de aceea numărul seriilor posibile crește.

Cele mai importante serii ale atomilor metalelor alcaline apar cu ocazia tranzițiilor permise între nivelul inferior — nivelul s (fundamental), nivelul p sau nivelul d — și nivelele superioare s, p, d și f. Datele pentru aceste serii sînt prezentate în tabela 8.6. Pentru fiecare serie, nivelul inferior este dat și corespunde pentru un l dat valorii minime posibile n_1 a numărului cuantic principal n; pentru seria principală, acesta este nivelul fundamental $2s$, $3s$, $4s$, $5s$, $6s$ pentru Li, Na, K, Rb și, respectiv, Cs (în cazul numerotării relative a nivelelor de energie în conformitate cu (8.6), acesta este nivelul $1s$). Pentru nivelul superior, n_2 este variabil și parcurge toate valorile posibile, conform tabelei 8.3; pentru $n \to \infty$, liniile seriei tind spre o limită a cărei poziție este determinată de energia de legătură a electronului pe nivelul inferior. În tabela 8.6 sînt date pozițiile limitelor seriilor și energiile de legătură corespunzătoare ale electronilor s, p, d pentru Li, Na, K, Rb și Cs. Observăm astfel că limita seriei principale pentru toate metalele alcaline se situează în porțiunea ultravioletă a spectrului, deplasîndu-se treptat de la Li la Cs înspre lungimile de undă mari. Limita seriei fine și a celei difuze se situează în domeniul ultraviolet numai în cazul Li, iar pentru celelalte metale alcaline ea se deplasează în domeniul vizibil al spectrului. Limita seriilor $n_1d - n_2p$ și $n_1d - n_2f$ se deplasează și mai mult înspre lungimile de undă mari; pentru Li și Na ea ajunge în domeniul infraroșului apropiat, și poziția ei, din cauza caracterului hidrogenoid al nivelului $3d$, diferă puțin de poziția limitei seriei Paschen ($n_1 = 3$, vezi § 1.2, p. 24) pentru atomul de hidrogen, situată la 12 187 cm^{-1} (8 204 Å).

Liniile seriei principale pot fi observate atît în emisie, cît și în absorbție. Ultima situație este posibilă, deoarece nivelul inițial în absorbție este nivelul fundamental n_1s, pe care la temperaturi joase se găsesc practic toți atomii, iar la temperaturi înalte se găsește o fracțiune considerabilă din numărul total al atomilor. Prima linie a seriei principale ($n_2 = n_1$, tranzițiile $2s - 2p$ pentru Li, $3s - 3p$ pentru Na ș.a.m.d.) este o linie de rezonanță și se caracterizează printr-o intensitate maximă în spectru. Ea este aceea care, fiind foarte sensibilă (așa-zisa linie ultimă), permite să se depisteze

Tabela 8.6

Seriile spectrale ale atomilor metalelor alcaline

Denumirea seriei			Principală	Fină (a doua secundară)	Difuză (prima secundară)		Bergman (fundamentală)
Nivelul inferior			n_1s	n_1p		n_1d	
Nivelele superioare			n_2p	n_2s	n_2d	n_2p	n_2f
Tranzițiile			$n_1s - n_2p$ ($1s - mp$)	$n_1p - n_2s$ ($2p - ms$)	$n_1p - n_2d$ ($2p - md$)	$n_1d - n_2p$ ($3d - mp$)	$n_1d - n_2f$ ($3d - mf$)
Li	Limita seriei	cm^{-1}	43 487	28 584		12 204	
		Å	2 299	3 497		8 192	
	Energia de legătură a electronului, eV		5,39 ($2s$)	3,54 ($2p$)		1,51 ($3d$)	
Na	Limita seriei	cm^{-1}	41 450	24 493		12 277	
		Å	2 412	4 082		8 143	
	Energia de legătură a electronului, eV		5,14 ($3s$)	3,04 ($3p$)		1,52 ($3d$)	
K	Limita seriei	cm^{-1}	35 010	22 025		13 464	
		Å	2 855	4 539		7 423	
	Energia de legătură a electronului, eV		4,34 ($4s$)	2,73 ($4p$)		1,67 ($3d$)	
Rb	Limita seriei	cm^{-1}	33 691	21 112		14 336	
		Å	2 967	4 735		6 973	
	Energia de legătură a electronului, eV		4,18 ($5s$)	2,62 ($5p$)		1,78 ($4d$)	
Cs	Limita seriei	cm^{-1}	31 047	20 228		16 907	
		Å	3 183	4 942		5 913	
	Energia de legătură a electronului, eV		3,89 ($6s$)	2,51 ($6p$)		2,09 ($5d$)	

Observație: Pentru electronii p și d limitele seriilor sînt date pentru nivelele $^2P^0_{1/2}$ și $^2D_{3/2}$ corespunzătoare termenilor de dubleți (vezi § 8.3, p. 264).

micile concentraţii ale metalelor alcaline cu ocazia analizelor spectrale*. Celelalte serii se observă în emisie. Pentru apariţia lor în absorbţie sînt necesare temperaturi înalte, la care o bună parte din atomi se vor găsi în stări excitate n_1p ($n_1 = 2, 3, 4, 5, 6$ pentru Li, Na, K, Rb, Cs) şi n_1d ($n_1 = 3$ pentru Li, Na, K, $n_1 = 4$ pentru Rb şi $n_1 = 5$ pentru Cs).

În încheierea acestui paragraf vom menţiona că notaţiile unanim folosite pentru nivelele cu $l = 0, 1, 2, 3$ au apărut luîndu-se primele litere ale denumirilor engleze ale seriilor – fină (*sharp*), principală (*principal*), difuză (*diffuse*) şi fundamentală (*fundamental*); pentru aceste serii nivelele superioare sînt nivelele cu $l = 0, 1, 2$ şi respectiv, 3.

§ 8.3. STRUCTURA DE DUBLEŢI A NIVELELOR ATOMILOR METALELOR ALCALINE

În cazul atomilor metalelor alcaline, ca şi în cazul atomului de hidrogen, prezenţa spinului electronic condiţionează structura fină a nivelelor de energie şi a liniilor spectrale. Momentul orbital **l** şi momentul de spin **s** se compun dînd momentul total $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ şi numărul cuantic intern j capătă valorile

$$j = l \pm \frac{1}{2}\ (l \geqslant 1) \text{ şi } j = s = \frac{1}{2}\ (l = 0) \text{ (vezi (6.54) şi (6.55)).}$$

Fiecare nivel cu o valoare dată $l > 0$ se despică în două nivele: obţinem *o despicare de dubleţi*. Ansamblul unor asemenea perechi de nivele poartă denumirea de *termen de dubleţi*.

Influenţa spinului se manifestă sub forma cea mai clară tocmai în cazul atomilor metalelor alcaline. Aceasta se produce datorită faptului că nivelele cu diverse valori ale lui l pentru un n dat sînt situate, aşa cum am văzut, destul de departe unul de celălalt (vezi figura 8.1; distanţa dintre nivelele $2s$ şi $2p$ la Li reprezintă, de exemplu, 1,85 eV, iar pentru nivelele $3s$ şi $3p$ la Na 2,10 eV) şi fiecare dintre nivele se despică în mod independent. Degenerarea în raport cu l, care complica tabloul structurii fine a nivelelor de energie şi a liniilor atomului de hidrogen şi a ionilor hidrogenoizi, nu are loc aici; avem o despicare de dubleţi, condiţionată de spinul electronic, într-o formă pură. În cazul atomilor cu doi sau cu mai mulţi electroni exteriori, tabloul ce se obţine este mai complicat, din cauza compunerii momentelor de spin ale acestor electroni; în locul structurii de dubleţi se obţine o structură de multipleţi: se produce o despicare de spin a nivelelor de energie nu numai în două, ci chiar în mai multe nivele. Vom discuta în capitolul următor structura de multipleţi a nivelelor de energie şi a spectrelor (vezi § 9.2 şi 9.5). Considerarea cazului structurii de dubleţi ca cel mai simplu caz al structurii de multipleţi este deosebit de importantă.

* Pentru tabela de linii sensibile (ultime) vezi [121].

Structura de dubleţi a nivelelor p, d şi f este arătată în figura 8.2. Tot aici este reprezentat şi nivelul s, care nu se despică. În dreapta sînt date notaţiile obişnuite ale nivelelor ce se obţin (vezi p.222). Literele S, P, D şi F indică valorile momentului orbital al atomului $L = l = 0, 1, 2, 3,$

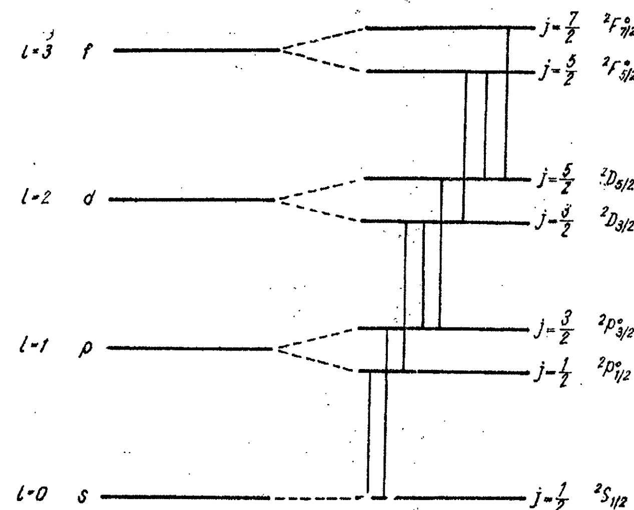


Fig. 8.2. – Structura de dubleţi a nivelelor.

indicele din stînga sus multiplicitatea $\varkappa = 2S + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ (valoarea momentului de spin al atomului este $S = s = 1/2$), indicele din dreapta jos valoarea momentului total al atomului $J = j$. În cazul utilizării unor notaţii mai complete, în faţa simbolului ${}^{\varkappa}L_J$ se indică configuraţia electronică; în cazul atomilor metalelor alcaline, acestea ar fi valorile n şi l pentru electronul exterior. De exemplu, nivelul fundamental Na se notează $3s\,{}^2S_{1/2}$, iar nivelul p dublu cel mai profund cu $3p\,{}^2P^0_{1/2}$, $3p\,{}^2P^0_{3/2}$ (prescurtat $3p\,{}^2P^0_{1/2,\,3/2}$ sau $3\,{}^2P^0_{1/2,\,3/2}$).

În cazul luării în considerare a structurii de dubleţi putem construi diagrama nivelelor într-o formă mai completă decît cea arătată în figura 8.1 şi care indică principalele tranziţii dintre nivelele de energie. Asemenea diagrame, oarecum standardizate (diagrame Grotrian [16]), pentru atomii tuturor metalelor alcaline sînt arătate în figurile 8.3–8.7. Nivelele sînt indicate prin linii orizontale scurte, iar tranziţiile dintre nivele prin linii pline întrerupte într-un singur loc, în care sînt scrise lungimile de undă ale liniilor spectrale corespunzătoare. Lateral sînt indicate scările în eV

şi în cm^{-1}; în stînga notarea energiilor se face pornindu-se de la nivelul normal, iar în dreapta de la limita de ionizare*.

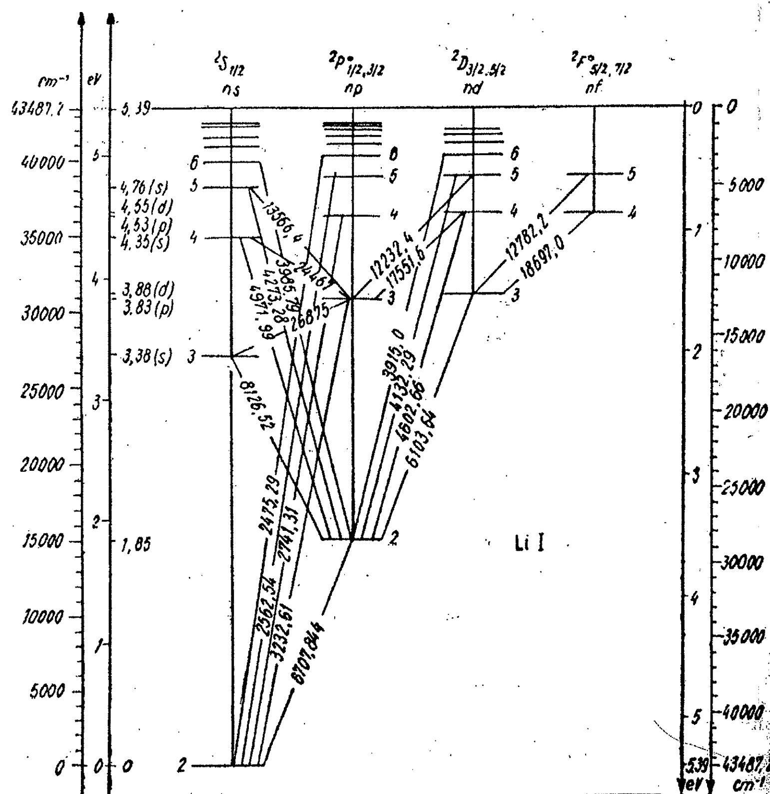


Fig. 8.3. — Diagrama nivelelor de energie pentru litiu.

Tranziţiile posibile între nivelele cu valori diferite ale lui l sînt determinate de regulile de selecţie $\Delta l = \pm 1$, ceea ce dă, în conformitate cu tabela 8.6 (p. 263), diversele serii.

În afară de regula de mai sus trebuie avută în vedere şi regula de selecţie $\Delta J = 0, \pm 1$ (vezi (4.156)) pentru numărul cuantic $J = j$, care determină valorile momentului cinetic total.

* De obicei energiile în eV se socotesc de la nivelul normal, iar în cm^{-1} de la limita de ionizare (ceea ce dă valoarea termenilor). Totuşi, mai raţional este să se dea scara în ambele direcţii: şi în eV, şi în cm^{-1}.

Tranziţiile posibile sînt arătate în schema din figura 8.2 (vezi (6.64)). Nivelul $^2S_{1/2}$ se combină cu ambele componente $2P^0_{1/2}$ şi $2P^0_{3/2}$ ale nivelului dublu $2P^0$ şi se obţin două linii, un *dublet*. Cu ocazia combinării termenilor

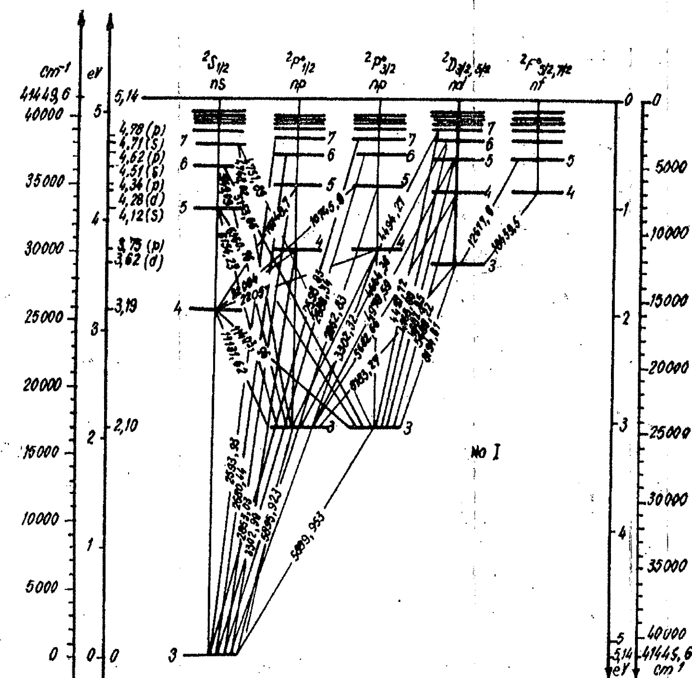


Fig. 8.4. — Diagrama nivelelor de energie pentru sodiu.

de dubleţi $2P^0$ şi ^2D, ^2D şi $^2F^0$ ş.a.m.d. se obţin cîte trei linii*, de exemplu pentru tranziţiile $^2P^0 - {^2D}$ liniile

$$^2P^0_{1/2} - {^2D_{3/2}},\quad {^2P^0_{3/2}} - {^2D_{3/2}},\quad {^2P^0_{3/2}} - {^2D_{5/2}}. \tag{8.9}$$

Deşi pentru asemenea tranziţii nu se obţin două, ci trei linii, totuşi şi în aceste cazuri se obişnuieşte să se vorbească despre grupul format din cele trei linii, ca şi cînd ar fi vorba de un dublet. În mod analog, despre nivelul $^2S_{1/2}$ se vorbeşte ca despre un termen de dubleţi, deşi acesta nu se

* Pentru o analiză mai amănunţită a tabelei ce se obţine la luarea în considerare a valorii despicării şi a intensităţii relative a celor trei componente, vezi mai jos, § 8.4 (p. 277).

despică în două nivele. Denumirile "dublet", "de dublet" sînt condiționate de existența a două orientări posibile ale spinului :

$$S = s = \frac{1}{2} \quad (\varkappa = 2S + 1 = 2).$$

vezi § 6.5, p. 222, și mai departe, § 9.6, p. 313.

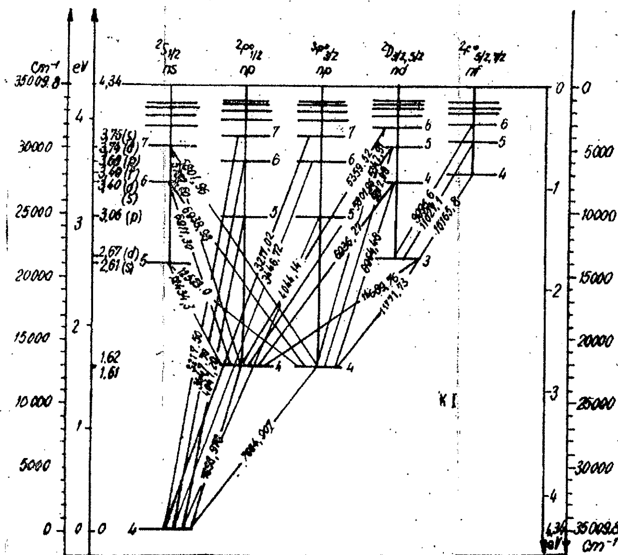


Fig. 8.5. — Diagrama nivelelor de energie pentru potasiu.

Cei mai caracteristici sînt dubleții din seria principală, care se obțin cu ocazia tranzițiilor de pe nivelul fundamental $n_1s^2S_{1/2}$ pe nivelele $n_2p^2P^0_{1/2}$ și $n_2p^2P^0_{3/2}$ ale termenului de dubleți $n_2p^2P^0$. În particular, linia de rezonanță $ns-np$ ($n = 2$, 3, 4, 5, 6 pentru Li, Na, K, Rb, Cs) este un dublet, fiind formată din două linii :

$$ns^2S_{1/2} - np^2P^0_{1/2} \text{ și } ns^2S_{1/2} - np^2P^0_{3/2}. \tag{8.10}$$

Pentru Na avem (vezi fig. 8.4) dubletul 5 895,9 și 5 890,0 Å, binecunoscuta linie D galbenă a sodiului, despre care am vorbit de atîtea ori. Chiar în cazul unei dispersii nu prea mari, această linie se observă ca dublă.

Foarte importantă este problema privind despicarea de dubleți și dependența acestei despicări de diverși factori.

Despicarea de dubleți este determinată de interacțiunea magnetică a momentelor orbital și de spin ale electronului. În conformitate cu reprezentările intuitive, această interacțiune spin-orbită este cea care determină deosebirea dintre energiile nivelelor vecine $j = l - \frac{1}{2}$ și $j' = j+1 = l + \frac{1}{2}$, deosebire care conduce la apariția structurii fine în spectrul unui atom cu

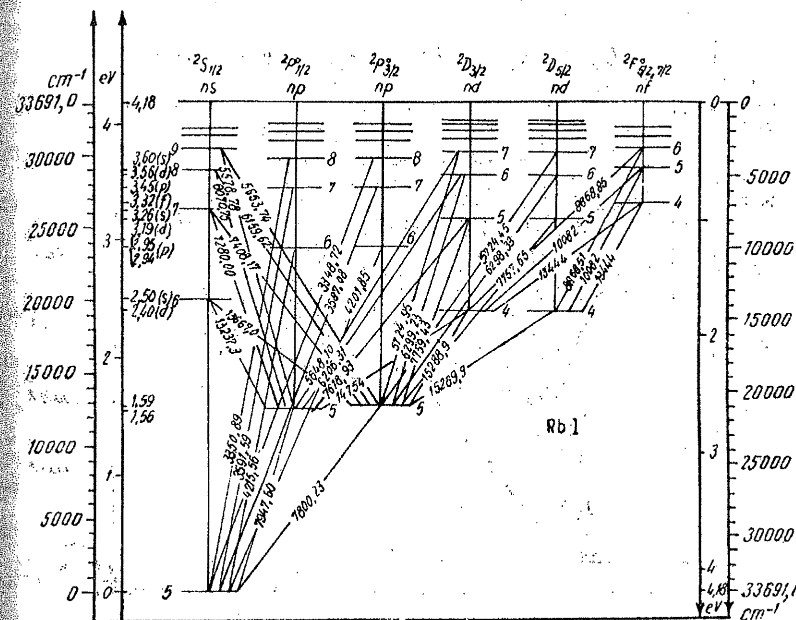


Fig. 8.6. — Diagrama nivelelor de energie pentru rubidiu.

un singur electron (vezi fig. 6.11 și formula (6.61)). Formula (6.61) poate fi aplicată și pentru cazul considerat al despicării de dubleți a nivelului unui atom de metal alcalin cu l dat, considerînd că electronul exterior se mișcă în cîmpul nucleului cu sarcina efectivă

$$Z^* = Z - s, \tag{8.11}$$

unde s este constanta de ecranare. Înlocuind în (6.61) pe Z prin Z^* și luînd $j = l - \frac{1}{2}$ și $j + 1 = l + \frac{1}{2}$, obținem

$$\delta_{l-1/2,l+1/2} = \Delta E_{n,l+1/2} - \Delta E_{n,l-1/2} = \frac{R\alpha^2 Z^{*4}}{n^3} \frac{1}{l(l+1)} = 5{,}82 \frac{Z^*}{n^3 l(l+1)} \text{ cm}^{-1}. \tag{8.12}$$

Formula (8.12) poate fi scrisă și sub forma

$$\delta_{l-1/2,\,l+1/2} = \zeta_{nl}\left(l+\frac{1}{2}\right), \tag{8.13}$$

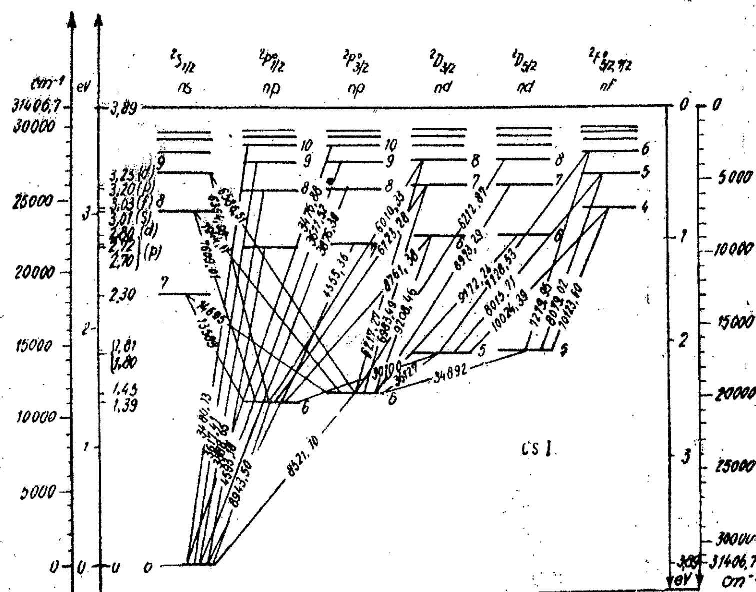


Fig. 8.7. — Diagrama nivelelor de energie pentru cesiu.

unde

$$\zeta_{nl} = \frac{R\alpha^2 Z^{*2}}{n^3 l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)} = 5{,}82\,\frac{Z^{*4}}{n^3 l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\ \mathrm{cm}^{-1} \tag{8.14}$$

reprezintă *factorul despicării de dubleți*, care depinde de n și l și determină mărimea acestei despicări în baza formulei (8.13).

Trebuie avut în vedere faptul că constanta de ecranare s, pe care am introdus-o (vezi (8.11)) și care determină mărimea despicării de dubleți, nu este identică cu constanta de ecranare σ, care permite aflarea, cu ajutorul formulelor (7.6) și (7.7), a mărimii energiei electronului, în cazul de față al celui exterior. Constanta s pentru atomii grei se constată a fi mult mai mică decît constanta σ, adică sarcina efectivă $Z^* = Z - s$, calculată din despicarea de dubleți, se constată a fi mult mai mare decît sarcina efectivă $Z^* = Z - \sigma$, calculată din mărimea energiei (despre valorile constantelor de ecranare σ și s vezi de asemenea sfîrșitul acestui capitol, p. 285 și capitolul 13, p.428).

După cum arată formula (8.12), mărimea despicării de dubleți descrește atît cu creșterea lui n, cît și cu creșterea lui l. Pentru nivelele p, despicarea este mai mare decît pentru nivelele d, iar pentru nivelele d mai mare decît pentru nivelele f. Pentru nivelele consecutive, ca urmare a creșterii rapide a lui n^3, despicarea se micșorează rapid. Cea mai mare despicare se obține pentru termenii p cei mai profunzi. Pentru liniile consecutive ale seriei principale, mărimea despicării, condiționată de structura de dubleți a termenului superior n_2P^0, care se combină cu termenul fundamental inferior nedespicat n_1^2S, scade rapid; despicarea maximă se observă pentru primul termen al seriei principale: dubletul de rezonanță al metalelor alcaline.

Dependența de sarcina efectivă devine foarte pronunțată: despicarea crește proporțional cu Z^{*4}.

Tabela 8.7

Despicarea de dubleți pentru liniile de rezonanță ale atomilor metalelor alcaline

Elementul	Z	n	Componentele dubletului: $ns^2S_{1/2} - np^2P^0_{1/2}$	Componentele dubletului: $ns^2S_{1/2} - np^2P^0_{3/2}$	Despicarea $n^2P^0_{3/2} - n^2P^0_{1/2}$	Z^*	σ
Li	3	2	6 707,95 Å 14 903,66 cm^{-1}	6 707,80 Å 14 904,00 cm^{-1}	0,34 cm^{-1}	0,98	2,02
Na	11	3	5 895,92 Å 16 956,18 cm^{-1}	5 889,95 Å 16 973,38 cm^{-1}	17,20 cm^{-1}	3,55	7,45
K	19	4	7 698,98 Å 12 985,17 cm^{-1}	7 664,91 Å 13 042,89 cm^{-1}	57,72 cm^{-1}	5,97	13,03
Rb	37	5	7 947,60 Å 12 578,96 cm^{-1}	7 800,23 Å 12 816,56 cm^{-1}	237,60 cm^{-1}	10,05	26,95
Cs	55	6	8 943,5 Å 11 178,2 cm^{-1}	8 521,1 Å 11 732,3 cm^{-1}	554,1 cm^{-1}	14,2	40,8

În tabela 8.7 sînt prezentate datele pentru despicarea de dubleți ai liniilor de rezonanță aparținînd atomilor metalelor alcaline, valorile sarcinii efective Z^*, calculate din această despicare cu ajutorul formulelor (8.12) și (8.11), cum și valorile constantei de ecranare s.

Se observă că despicarea crește foarte rapid o dată cu creșterea lui Z. Pentru Cs distanța dintre componentele dubletului este de peste 400 Å, ceea ce corespunde unei despicări mai mari de 500 cm^{-1}, în timp ce la Li această despicare este de ordinul a 1/3 cm^{-1}. Această creștere rapidă are loc în ciuda faptului că numărul cuantic principal care intervine la numitorul formulei (8.12) crește. Pentru Rb și mai ales pentru Cs se poate vorbi despre o structură „fină" numai într-un sens convențional. În general, o asemenea situație este tipică pentru atomii grei; pentru ei interacțiunea spin-orbită este mare.

Formula fundamentală (8.12) poate fi dedusă direct, luînd în considerare interacţiunea spin-orbită, cu alte cuvinte interacţiunea magnetică dintre momentul de spin **s** şi momentul orbital **l** al electronului. În conformitate cu (2.85), operatorul acestei interacţiuni, în cazul unui electron aflat într-un cîmp electric cu simetrie sferică, este de forma

$$\hat{V} = A(\mathbf{r})\,(\hat{\mathbf{l}}\,\hat{\mathbf{s}}), \tag{8.15}$$

unde $A(r)$ este o funcţie de distanţa electronului de nucleu. Efectuînd medierea pentru diverse valori ale lui r, obţinem constanta

$$A = \overline{A(\mathbf{r})}, \tag{8.16}$$

iar într-o stare cu o anumită valoare j a momentului mecanic total **j** operatorul $(\hat{\mathbf{l}}, \hat{\mathbf{s}})$ are o valoare proprie egală cu (vezi (2.86), unde trebuie luat $J_1 = l$, $J_2 = s = 1/2$, $J = j$),

$$(\mathbf{ls}) = \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} = \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2}. \tag{8.17}$$

Ca urmare, energia suplementară în starea cu n, l şi j daţi este de forma

$$E_{nlsj} = A\,\frac{j(j+1) - l(l+1) - \dfrac{3}{4}}{2}, \tag{8.18}$$

unde este necesar să se calculeze valoarea constantei A, adică valoarea medie (8.16) a funcţiei $A(r)$. În cazul general al unui cîmp cu simetrie sferică, această funcţie, în general vorbind, este diferită de cea coulombiană şi are forma [14]

$$A(r) = \frac{\hbar^2}{2m_e^2c^2}\,\frac{1}{r}\,\frac{\partial U(r)}{\partial r}, \tag{8.19}$$

unde $U(r)$ este potenţialul cîmpului în care se mişcă electronul şi care poate fi luat egal cu (7.3).

Dacă sînt cunoscute funcţiile radiale $R_{nl}(r)$ pentru starea cu n şi l daţi, valoarea medie (8.19) este

$$\overline{A(r)} = \frac{\hbar^2}{2m_e^2c^2}\,\overline{\frac{1}{r}\,\frac{\partial U(r)}{\partial r}}, \tag{8.20}$$

unde

$$\overline{\frac{1}{r}\,\frac{\partial U}{\partial r}} = \int_0^\infty R_{nl}^2(r)\,\frac{1}{r}\,\frac{\partial U(r)}{\partial r}\,r^2\,dr \tag{8.21}$$

este elementul de matrice luat după funcţiile radiale, adică medierea se face cu luarea în considerare a distribuţiei radiale a probabilităţii $R_{nl}^2(r)\,r^2$ (vezi p. 210). Pentru un atom cu un singur electron şi avînd potenţialul $U(r) = -\dfrac{Ze^2}{r}$ (vezi (6.39)), valoarea medie se calculează după metoda generală. Avem

$$A(r) = \frac{\hbar^2}{2m_e^2c^2}\,\frac{Ze^2}{r^3} \tag{8.22}$$

şi

$$\overline{A(r)} = \frac{\hbar^2 Ze^2}{2m_e^2c^2}\,\overline{\frac{1}{r^3}} = \frac{\hbar^2 Ze^2}{2m_e^2c^2}\int_0^\infty \frac{1}{r^3}\,R_{nl}^2(r)\,dr, \tag{8.23}$$

unde integrala reprezintă valoarea medie a inversului cubului distanţei electronului de nucleu, luată după funcţiile radiale cunoscute (6.43). Ea are valoarea (vezi [134], p. 33)

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = \int_0^\infty R_{nl}^2(r)\,\frac{1}{r^3}\,r^2dr = \frac{Z^3}{n^3 l\left(l+\dfrac{1}{2}\right)(l+1)}\,\frac{1}{a_0^3}. \tag{8.24}$$

Introducînd valoarea $a_0 = \dfrac{\hbar^2}{m_e e^2}$ (vezi (6.30)) a razei primei orbite circulare Bohr, obţinem, în conformitate cu (8.23) şi (8.24),

$$\overline{A(r)} = \frac{\hbar^2}{2m_e^2c^2}\left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 Ze^2\,\frac{Z^3}{n^3 l\left(l+\dfrac{1}{2}\right)(l+1)} = \frac{m_e e^8}{2\hbar^4c^2}\,\frac{Z^4}{n^3 l\left(l+\dfrac{1}{2}\right)(l+1)}. \tag{8.25}$$

Factorul $\dfrac{m_e e^8}{2\hbar^4c^2}$ aşa cum se poate uşor verifica, este egal cu produsul $R\alpha^2$, unde R este constanta lui Rydberg (6.15) (calculul se face în unităţi de energie), iar α este constanta structurii fine (6.59). În felul acesta, pentru un atom cu un singur electron

$$A = \overline{A(r)} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 l\left(l+\dfrac{1}{2}\right)(l+1)}. \tag{8.26}$$

Această expresie poate fi aplicată şi în cazul atomilor metalelor alcaline dacă în locul lui Z se introduce sarcina efectivă $Z^* = Z - s$, unde s este constanta de ecranare. Notînd cu ζ_{nl} constanta A care depinde de n şi l şi introducînd-o în (8.18), obţinem

$$E_{nlsj} = \zeta_{nl}\,\frac{j(j+1) - l(l+1) - \dfrac{3}{4}}{2}, \tag{8.27}$$

unde

$$\zeta_{nl} = \frac{R\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l\left(l+\dfrac{1}{2}\right)(l+1)} = \frac{R\alpha^2 (Z-s)^4}{n^3 l\left(l+\dfrac{1}{2}\right)(l+1)}. \tag{8.28}$$

Despicarea de dubleţi se găseşte luînd diferenţa dintre energiile nivelelor $j = l + \dfrac{1}{2}$ şi $j = l - \dfrac{1}{2}$:

$$\delta_{l-1/2,\,l+1/2} = E_{nl,\,l+1/2} - E_{nl,\,l-1/2} =$$

$$= \zeta_{nl}\left[\frac{\left(l+\dfrac{1}{2}\right)\left(l+\dfrac{3}{2}\right)}{2} - \frac{\left(l-\dfrac{1}{2}\right)\left(l+\dfrac{1}{2}\right)}{2}\right] = \zeta_{nl}\left(l+\frac{1}{2}\right), \tag{8.29}$$

cu alte cuvinte se ajunge la formula (8.13).

Menţionăm că expresia operatorului energiei de interacţiune de la care s-a pornit la deducerea de mai sus se găseşte în concordanţă cu reprezentările intuitive cu privire la interacţiunea magnetică dintre momentul magnetic orbital $\boldsymbol{\mu}_l$ şi momentul magnetic de spin $\boldsymbol{\mu}_s$, proporţională cu produsul lor scalar $\boldsymbol{\mu}_l\boldsymbol{\mu}_s = \mu_l\mu_s\cos(\boldsymbol{\mu}_l,\boldsymbol{\mu}_s)$ (vezi p. 71). Ne putem uşor convinge luînd, de exemplu, interacţiunile spin-orbită pentru un electron care se mişcă după o orbită circu-

18 — c. 168

lară de rază a în jurul nucleului cu sarcina Ze (fig. 8.8). Dacă, dimpotrivă, ne închipuim că electronul este în repaus, iar nucleul se mişcă în jurul lui după o orbită circulară, se poate calcula cu uşurinţă energia orientării momentului magnetic de spin al electronului în cîmpul magnetic H creat de nucleu în punctul în care se găseşte electronul. Acest cîmp H poate fi calculat ca fiind cîmpul unui curent circular

$$H = \frac{2\pi i}{ca}, \tag{8.30}$$

a cărui intensitate i este proporţională cu produsul dintre sarcina Ze şi numărul de rotaţii (pe orbită) în unitate de timp, adică (vezi discuţia analogă făcută în § 2.5, p. 64) $i = Ze\frac{v}{2\pi a}$,

de unde

$$H = \frac{Z}{a^2}\frac{ev}{c} = \frac{2Z}{a^3}\frac{eva}{2c}. \tag{8.31}$$

Introducînd, în conformitate cu (2.49), momentul magnetic $\boldsymbol{\mu}_l$, condiţionat de mişcarea orbitală (cîmpul magnetic este orientat în sens opus momentului magnetic $\boldsymbol{\mu}_l$), avem

$$\mathbf{H} = -\frac{2Z}{a^3}\boldsymbol{\mu}_l, \tag{8.32}$$

Formula (8.32) reprezintă cazul particular al proporţionalităţii dintre cîmpul magnetic şi momentul magnetic corespunzător, despre care am mai vorbit cu ocazia discutării precesiei unui moment magnetic în jurul direcţiei celuilalt moment magnetic (vezi § 2.6, p. 72).

Energia de orientare a momentului magnetic de spin μ_s în cîmpul magnetic $\mathbf{H}$ este, în conformitate cu formula energiei unui magnet situat în cîmp magnetic,

$$U = -\boldsymbol{\mu}_s H \cos(\boldsymbol{\mu}_s, \mathbf{H}) = -(\boldsymbol{\mu}_s \mathbf{H}), \tag{8.33}$$

de unde

$$U = \frac{2Z}{a^3}(\boldsymbol{\mu}_l \boldsymbol{\mu}_s), \tag{8.34}$$

În felul acesta se obţine că într-adevăr energia de interacţiune este proporţională cu produsul scalar al momentelor magnetice $\boldsymbol{\mu}_s$ şi $\boldsymbol{\mu}_l$. Introducînd în (8.34) expresiile (2.48) şi (2.55) ale momentelor magnetice (exprimate prin cele mecanice), găsim

$$U = \frac{2Z}{a^3} 2\mu_B^2 (\mathbf{ls}), \tag{8.35}$$

unde μ_B este magnetonul lui Bohr. Introducînd valoarea lui dată de (2.46), (8.35) se poate scrie sub forma

$$U = \frac{2Z}{a^3}\frac{2e^2\hbar^2}{4m_e^2c^2}(\mathbf{ls}) = \frac{\hbar^2}{m_e^2c^2}\frac{Ze^2}{a^3}(\mathbf{ls}), \tag{8.36}$$

Fig. 8.8. — Trecerea de la nucleul în repaus la electronul în repaus.

unde factorul de lîngă ($\mathbf{l\,s}$) diferă de (8.22) (pentru $r = a$) numai prin coeficientul 2. Se poate arăta (vezi [10]) că în cazul considerării intuitive a problemei privind interacţiunea spin-orbită, cu luarea în considerare a teoriei relativităţii, apare un coeficient suplementar 1/2. Ca urmare, factorul din (8.36) de pe lîngă ($\mathbf{l\,s}$) coincide exact cu expresia (8.22) şi, în felul acesta, reprezentările intuitive conduc la o expresie corectă a interacţiunii spin-orbită. În acelaşi timp, considerînd mişcarea electronului într-un cîmp arbitrar $U(r)$ cu simetrie sferică se poate obţine nu numai formula (8.22) (pentru $r = a$), ci şi formula generală (8.19).

În încheierea paragrafului menţionăm că, pentru un atom cu un singur electron, expresia (6.58) pentru energia nivelelor structurii fine se obţine dacă la deplasarea nivelelor, ca urmare a interacţiunii spin-orbită

$$\Delta E_{nlsj} = A\,(\mathbf{ls}) = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3\left(l + \frac{1}{2}\right)(l+1)} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \tag{8.37}$$

se adaugă corecţia pentru deplasarea lor ca urmare a dependenţei masei electronului de viteză. Această corecţie depinde numai de n şi l, nu însă şi de j, şi are forma ([201], vezi de asemenea [14], p. 119).

$$\Delta E'_{nl} = -\frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right). \tag{8.38}$$

Dacă adunăm (8.37) şi (8.38), atunci atît pentru $j = l + \frac{1}{2}$ $\left(\text{adică } l = j - \frac{1}{2}\right)$, cît şi pentru $j = l - \frac{1}{2}$ $\left(\text{adică } l = j + \frac{1}{2}\right)$ se obţine expresia

$$\Delta E_{nlsj} + \Delta E'_{nl} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right), \tag{8.39}$$

care coincide cu (6.58) şi depinde numai de n şi j, nu însă şi de l. În felul acesta, din cele două nivele $j = l - \frac{1}{2}$ şi $j = l + \frac{1}{2}$, care se obţin datorită interacţiunii spin-orbită, primul coincide cu nivelul $j' = l' + \frac{1}{2}$, unde $l' = l - 1$, iar cel de-al doilea cu nivelul $j'' = l'' - \frac{1}{2}$, unde $l'' = l + 1$. Acest fapt este specific pentru atomii cu un singur electron pentru care, în conformitate cu teoria nerelativistă, are loc o degenerare în raport cu l legată de cîmpul coulombian şi care nu are loc pentru atomii metalelor alcaline, datorită faptului că, la ultimii, electronul se mişcă în cîmpul necoulombian al nucleului şi al celorlalţi electroni.

§ 8.4. INTENSITĂŢILE ÎN SPECTRELE ATOMILOR METALELOR ALCALINE

O problemă foarte importantă este aceea privind intensităţile în spectrele atomilor metalelor alcaline.

Pentru liniile fiecărei serii, probabilităţile tranziţiilor (cum şi intensităţii de emisie corespunzătoare lor în cazul unei excitări termice a atomilor) descresc după o anumită lege o dată cu creşterea numărului cuantic principal, ca şi în cazul atomilor de hidrogen (vezi tabela 6.6). Legile acestei descreşteri în cele două cazuri nu coincid însă, deoarece în atomii metalelor alcaline electronul se mişcă în cîmpul electric al nucleului şi al altor electroni, diferit de cel coulombian. Numai pentru tranziţiile pentru care nu numai stările superioare, ci şi cele inferioare sînt hidrogenoide, ne putem aştepta la o coincidenţă a probabilităţilor cu probabilităţile tranziţiilor corespunzătoare atomului de hidrogen.

Probabilitățile tranzițiilor pentru liniile seriilor atomilor metalelor alcaline, mai ales pentru cele ale seriei principale $n_1s - n_2p$ (unde $n_1 = 2, 3, 4, 5, 6$ pentru Li, Na, K, Rb, Cs), au fost calculate de nenumărate ori pe cale teoretică și măsurate experimental. Un mare număr de măsurări precise privind tăriile oscilatorilor a fost efectuat pe calea cercetării dispersiei anomale prin metoda cîrligelor de către Rojdesvenski și elevii săi. În tabela 8.8 sînt prezentate datele privind tăriile oscilatorilor pentru liniile seriilor principale ale litiului și sodiului. Sînt date aici valorile absolute și relative determinate experimental [198], cum și rezultatele calculului teoretic pentru primii termeni ai acestor serii. Este caracteristică descreșterea rapidă a tăriilor oscilatorilor pentru al doilea și următorii termeni ai seriei în comparație cu primul, adică în comparație cu linia de rezonanță. În cazul atomului de hidrogen, deși se observă o descreștere, aceasta nu este nici pe departe atît de rapidă. Cauza unei asemenea deosebiri constă în deosebirea, menționată mai înainte, dintre cîmpul electric în atomii metalelor alcaline și cîmpul coulombian. Valorile experimentale concordă destul de bine cu cele teoretice, calculate cu luarea în considerare a cîmpului selfconsistent în care se mișcă electronul exterior.

Tabela 8.8

Tăriile oscilatorului pentru liniile seriilor principale ale litiului și sodiului

Litiu				Sodiu			
	Tăria oscilatorului				Tăria oscilatorului		
n_2	valoarea absolută	valoarea relativă	teor.	n_2	valoarea absolută	valoarea relativă	teor.
2	0,750	100	0,750	3	0,97550	100	0,9796
3	0,00549	0,733	0,00551	4	0,01403	1,44	0,01426
4	0,00478	0,637	0,00471	5	0,00205	0,211	0,00221
5	0,00314	0,419	0,00253	6	0,000631	0,0648	0,00073
6	0,00192	0,256		7	0,000256	0,0262	
7	0,00128	0,170		8	0,000134	0,0138	
8	0,00091	0,122		9	0,0000811	0,00832	
9	0,000676	0,0902		10	0,0000537	0,00550	
10	0,000520	0,0693		11	0,0000384	0,00393	
11	0,000406	0,0542		12	0,0000284	0,00291	
12	0,000327	0,0437		13	0,0000217	0,00223	
13	0,000266	0,0355		14	0,0000173	0,00178	
				15	0,0000140	0,00144	
				16	0,0000116	0,00119	
				17	0,0000092	0,00095	
				18	0,0000075	0,00077	

Intensitățile relative ale componentelor structurii de dubleți ale liniilor atomilor metalelor alcaline se determină cu ajutorul ponderilor statistice ale nivelelor ce se combină, așa cum s-a menționat în § 6.5. În paragraful menționat, au fost date, pentru cazul atomului de hidrogen, valorile intensităților relative pentru tranzițiile $^2S - {}^2P^o$, $^2P^o - {}^2D$ și $^2D - {}^2F^o$

(vezi (6.64)), valabile pentru liniile seriilor corespunzătoare ale atomilor metalelor alcaline cu condiția ca cîmpul în care se mișcă electronul să poată fi considerat ca fiind un cîmp cu simetrie sferică. Pentru dubleții (8.10), deosebit de caracteristici pentru spectrele metalelor alcaline, în seria principală raportul intensităților liniilor dubletului este egal pur și simplu cu raportul ponderilor statistice ale nivelelor $^2P^o_{3/2}$ și $^2P^o_{1/2}$, adică cu 2 :1. Acest lucru se verifică destul de bine experimental pentru primii termeni ai seriei principale, în particular pentru liniile D ale sodiului, însă pentru termenii superiori se observă abateri considerabile, așa cum arată datele din tabela 8.9 [7]. În această tabelă sînt date valorile intensităților relative măsurate prin metoda cîrligelor. Abaterile față de raportul teoretic al intensităților 2 :1 ,așa cum a arătat-o pentru prima oară Fermi [210], se explică prin interacțiunea spin-orbită; calculul riguros al acestor abateri a fost efectuat de către Petrașeni și Ianouh [217].

Tabela 8.9

Raportul intensităților pentru seriile principale ale atomilor metalelor alcaline

Sodiu		Potasiu		Rubidiu		Cesiu	
n_2	f_2/f_1	n_2	f_2/f_1	n_2	f_2/f_1	n_2	f_2/f_1
3	2,05	4	1,995	5	2,015	6	2,053
		5	2,046	6	2,575	7	4,07
				7	2,90	8	7,4
						9	9,1

La luarea în considerare a interacțiunii spin-orbită nu putem considera ca fiind independente nivelele n^2P^o corespunzătoare diverselor valori ale numărului cuantic principal n. Elementele de matrice ale operatorului energiei interacțiunii spin-orbită (8.15) luate în raport cu stările p, avînd valori n diferite și fiind egale cu

$$\hat{V}_{npj,\,n'pj} \int \psi^*_{npj} A(r)(\hat{\mathbf{l}}\,\hat{\mathbf{s}})\, \psi_{n'pj}\, d\tau =$$

$$= \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \int A(r)\, R_{np}(r)\, R_{n'p}(r)\, r^2\, dr, \qquad (8.40)$$

sînt diferite de zero și condiționează modificările funcțiilor de undă radiale R_{np}, care depind de valoarea numărului cuantic j. Aceasta și conduce la modificarea intensităților relative, modificare cu atît mai mare, cu cît nivelele np și $n'p$ sînt mai apropiate unul de celălalt și care crește pentru termenii superiori ai seriei.

Pentru tranzițiile $^2P^0 - {}^2D$, adică pentru seria difuză, și pentru tranzițiile $^2D - {}^2F^0$, adică pentru seria fundamentală, cele trei componente care se obțin trebuie să aibă, în conformitate cu (6.64), intensitățile relative 5 : 1 : 9 și, respectiv, 14 : 1 : 20. Ținînd seama de faptul că, în conformitate cu formula (8.12), despicarea de dubleți scade o dată cu creșterea lui n și l, obținem tabloul despicării reprezentat în figura 8.9. În figură este arătat de asemenea tabloul despicării pentru tranzițiile $^2P^o - {}^2S$, adică pentru seria fină. Din cauza intensității mici a componentelor $^2P^0_{3/2} - {}^2D_{3/2}$ și $^2D_{5/2} - {}^2F^0_{5/2}$, cum și apropierii acestora față de componentele

${}^2P^0_{3/2} - {}^2D_{5/2}$ și, respectiv, ${}^2D_{5/2} - {}^2F^0_{7/2}$, tablourile despicării pentru tranzițiile ${}^2P^0 - {}^2D$ și ${}^2D - {}^2F^0$ sînt asemănătoare atît între ele, cît și cu tabloul despicării pentru tranzițiile ${}^2P^0 - {}^2S$; ele amintesc dubleții seriei principale. Lucrul este mai ales valabil pentru termenii superiori ai seriei, pentru care despicările ${}^2D_{5/2} - {}^2D_{3/2}$ și ${}^2F^0_{7/2} - {}^2F^0_{5/2}$ ale termenilor superiori devin

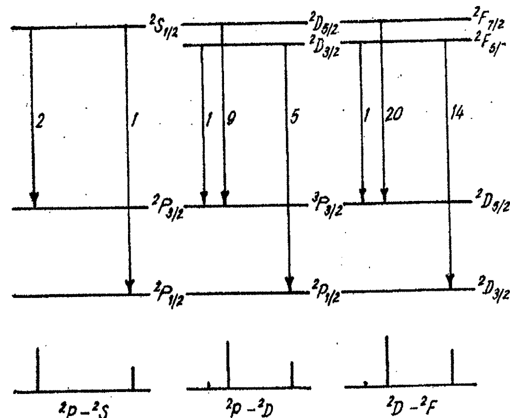


Fig. 8.9. — Tabloul despicărilor pentru tranzițiile de dubleți.

foarte mici chiar pentru atomii mai grei ai rubidiului și cesiului, cu despicări de dubleți destul de mari pentru termenii inferiori.

Menționăm că, spre deosebire de dubleții seriei principale pentru care diferența $n_2^2P^0_{3/2} - n_2^2P^0_{1/2}$, condiționată de despicarea termenului de dubleți superior, scade o dată cu creșterea lui n_2, pentru seriile fină, difuză și fundamentală diferențele $n_1^2P^0_{3/2} - n_1^2P^0_{1/2}$ și $n_1^2\,D_{5/2} - n_1^2\,D_{3/2}$, condiționate de despicarea termenului de dubleți inferior cu n_1 dat, rămîn constante. Din această cauză, în cazul seriei principale, despicarea de dubleți scade pentru termenii superiori ai seriei (vezi mai sus, § 8.3, p. 271), iar pentru seriile fină, difuză și fundamentală despicarea de dubleți rămîne constantă pentru toți termenii fiecărei serii*.

Menționăm de asemenea că pentru termenii de dubleți superiori ${}^2D$ și ${}^2F^0$, o dată cu micșorarea despicării termenului, se observă uneori o așezare inversă a nivelelor: nivelul cu valoarea mai mare a lui j se situează mai profund decît nivelul cu valoarea mai mică a lui j, obținîndu-se un termen de dubleți *inversat*.

Problema privind mărimea despicării de dubleți a termenilor atomilor metalelor alcaline a fost studiată teoretic de către Fock [211], care a indicat și posibilitatea inversării termenilor în cazul luării în considerare a schimbului (vezi nota de la p. 238).

* În cazul seriei difuze și a celei fundamentale, aceasta este valabilă pentru diferențe ${}^2D_{5/2} - {}^2D_{3/2}$ și ${}^2F^0_{7/2} - {}^2F^0_{5/2}$ mici.

§ 8.5. SPECTRELE IONILOR IZOELECTRONICI CU ATOMII METALELOR ALCALINE

Spectrele ionilor avînd același număr de electroni ca și atomii metalelor alcaline, adică spectrele ionilor izoelectronici cu ultimii, prezintă un interes considerabil, deoarece permit să se urmărească modificările din spectrul monoelectronic în funcție de sarcina nucleului.

În mod analog, după cum atomul de hidrogen constituie primul membru al celui mai simplu șir izoelectronic (6.1) cu un singur electron, atomii de Li, Na, K, Rb, Cs și Fr constituie primii membri ai șirurilor izoelectronice cu 3, 11, 19, 37, 55 și 87 de electroni:

$$\text{Li I, Be II, B III, C IV...} \quad (Z = 3, 4, 5, 6,..) \tag{8.41}$$

$$\text{Na I, Mg II, Al III, Si IV...} \quad (Z = 11, 12, 13, 14..) \tag{8.42}$$

$$\text{K I, Ca II, Sc III, Ti IV...} \quad (Z = 19, 20, 21, 22,..) \tag{8.43}$$

$$\text{Rb I, Sr II, Y III, Zr IV...} \quad (Z = 37, 38, 39, 40,..) \tag{8.44}$$

$$\text{Cs I, Ba II, La III, Ce IV...} \quad (Z = 55, 56, 57, 58,..) \tag{8.45}$$

$$\text{Fr I, Ra II, Ac III, Th IV...} \quad (Z = 87, 88, 89, 90,..) \tag{8.46}$$

Pentru șirul (8.41) există un singur electron exterior în afara păturii complete $1s^2$, iar pentru toate celelalte șiruri un singur electron exterior în afara ultimelor pături complete ns^2np^6 ($n = 2, 3, 4, 5, 6$).

Dacă ecranarea electronului exterior de către electronii interiori ar fi fost totală, sarcina efectivă care ar fi acționat asupra acestui electron într-un atom de k ori ionizat (adică pentru termenul al $k + 1$-lea din șirul izoelectronic) ar fi fost pur și simplu

$$Z^* = Z - (Z_0 - 1) = (Z_0 + k) - (Z_0 - 1) = k + 1, \tag{8.47}$$

unde Z este sarcina nucleului elementului considerat, iar Z_0 sarcina nucleului atomului de metal alcalin, situat la începutul șirului. În acest caz, spectrele ar fi fost hidrogenoide.

Prin analogie cu formulele (6.13) și (6.14), energia electronului cu o valoare dată a lui n ar fi fost

$$E_n = -\frac{R\,(k+1)^2}{n^2}, \tag{8.48}$$

iar frecvențele tranzițiilor posibile ar fi fost date de formula

$$\nu = R\,(k+1)^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \tag{8.49}$$

unde $(k + 1)^2 = 1, 4, 9, 16, \ldots$ pentru membrii consecutivi ai șirului izoelectronic.

Scara spectrului pentru un ion cu k sarcini ar fi fost de $(k + 1)^2$ ori mai mare decît pentru atomul neutru şi, împărţind pe (8.48) şi (8.49) prin $(k + 1)^2$, am fi obţinut aceleaşi scheme ale termenilor şi tranziţiilor. În realitate, ecranarea pentru diverşii termeni este diferită, ea depinzînd în primul rînd de numărul cuantic l; în consecinţă, schemele ce se obţin sînt

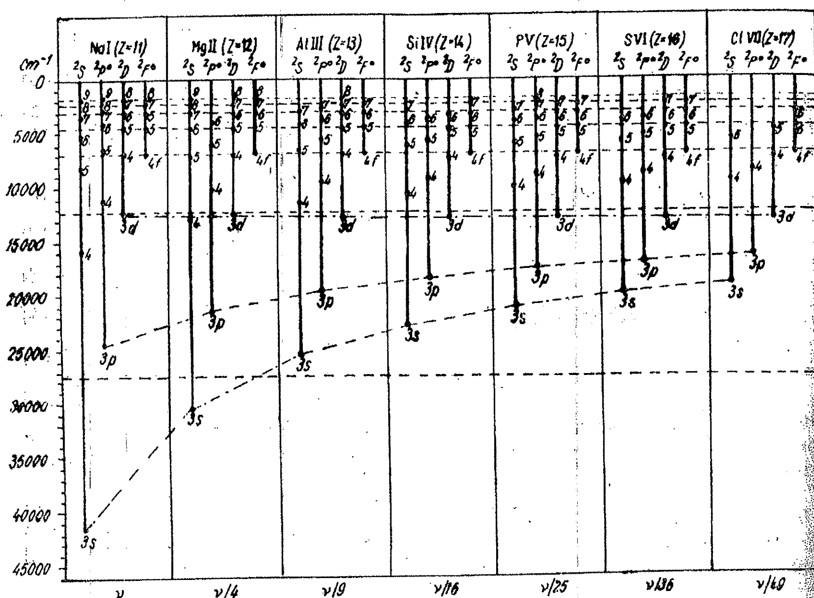


Fig. 8.10. — Schema termenilor pentru şirul izoelectronic care începe cu sodiu.

diferite. Totuşi, o asemenea scară este foarte comodă pentru compararea membrilor şirurilor izoelectronice şi permite relevarea asemănărilor şi deosebirilor în aşezarea termenilor, cum şi asemănările şi deosebirile între frecvenţele relative ale tranziţiilor.

În figura 8.10 se compară schemele termenilor pentru şirul izoelectronic (8.42), care începe cu Na. Prin linii orizontale, ca şi în schema din figura 8.1, s-au arătat poziţiile termenilor atomilor cu un singur electron (şi care coincid în cazul scării alese pentru toţi termenii şirului izoelectronic (6.1)). Observăm că există o mare asemănare în aşezarea termenilor. Pentru termenii hidrogenoizi nd şi nf se obţine o coincidenţă practic totală. Pentru termenii profunzi np şi mai ales ns, o asemenea coincidenţă nu are loc, însă poziţiile lor variază după o anumită lege. Pe măsura creşterii gradului de ionizare k are loc o apropiere a termenilor avînd un l diferit şi acelaşi n; în acelaşi timp, ei încep să semene din ce în ce mai mult cu termenii hidro-

genoizi. Aceste tendinţe sînt caracteristice pentru şirurile izoelectronice şi se manifestă destul de clar în cazul şirurilor care încep cu atomii elementelor uşoare. O situaţie puţin aparte se obţine pentru şirurile izoelectronice care încep cu atomii elementelor mai grele. Aşa cum am văzut în capitolul 7 (vezi § 7.4, p. 246 şi urm.), pentru K, Rb, Cs şi Fr începe completarea straturilor cu $n = 4, 5, 6$ şi 7, pentru care este caracteristică concurenţa electronilor ns cu electronii $(n - 1)d$, iar apoi cu $(n - 2)f$ (ultima situaţie pentru $n = 6$ şi 7). Acest lucru îşi găseşte oglindirea în schemele termenilor componenţilor corespunzători ai şirurilor izoelectronice. Pe măsura creşterii gradului de ionizare se manifestă din ce în ce mai mult tendinţa electronilor cu un n mai mic de a se găsi mai profund faţă de electronii cu un n mai mare, indiferent de valoarea lui l.

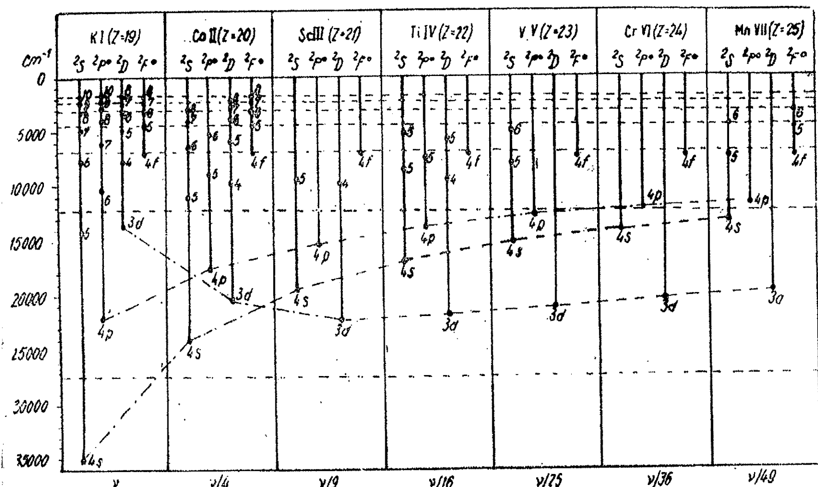


Fig. 8.11. — Schema termenilor pentru termenii şirului izoelectronic care începe cu potasiu.

În figura 8.11 se compară schemele termenilor corespunzători componenţilor şirului izoelectronic (8.43), care încep cu K. Chiar pentru Sc III, termenul $3D$ se situează mai jos decît termenul $4S$. La ionii consecutivi, distanţa dintre termenii $3D$ şi $4S$ se măreşte, iar distanţa dintre termenii $4S$ şi $4P$ se micşorează. Electronul $3d$ se leagă din ce în ce mai puternic, în conformitate cu micşorarea valorii lui n *.

Un tablou şi mai caracteristic se obţine pentru membrii şirului izoelectronic (8.45), pentru care aşezarea termenilor se compară în figura 8.12.

* Tăria absolută a legăturii tuturor electronilor creşte. Aici este esenţială creşterea tocmai a tăriei relative a legăturii.

În cazul La III, termenul $5D$ se situează mai profund decît termenul $6S$, iar la Ce IV termenul $4F$ ia un avans și astfel se restabilește ordinea normală în ceea ce privește tăria legăturii electronilor $4f$, $5d$ și $6s$, pentru care electronul $4f$ este mai puternic legat decît electronul $5d$, iar electronul $5d$ mai puternic decît electronul $6s$.

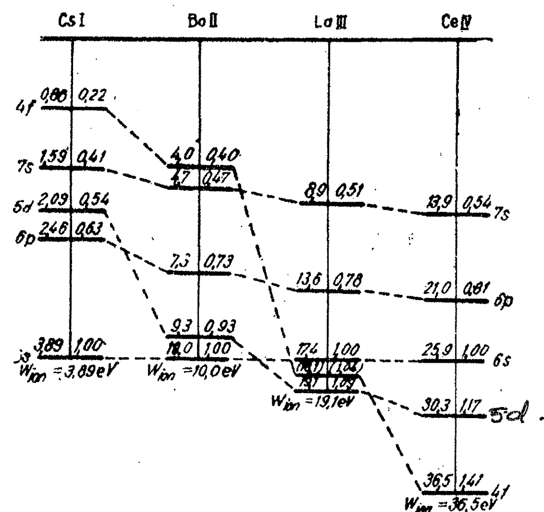


Fig. 8.12. — Așezarea termenilor pentru Cs I, Ba II, La III și Ce IV.

Trebuie menționat că, pe măsură ce se trece spre elemente mai grele, abaterile termenilor de la cei hidrogenoizi se măresc datorită faptului că pentru Z_0 mari constantele de ecranare diferă în valoare absolută din ce în ce mai mult de $Z_0 - 1$ (vezi (8.47)).

Pentru compararea tăriei legăturilor electronilor în funcție de sarcina nucleului atît pentru termenii șirurilor izoelectronice, cît și pentru atomii neutri sau ionii cu un grad de ionizare dat, sînt foarte intuitive diagramele Moseley, utilizate de acesta pentru prima oară la compararea spectrelor Roentgen ale elementelor consecutive din sistemul periodic al lui Mendeleev (în legătură cu diagramele Moseley pentru spectrele Roentgen, vezi capitolul 13, p. 423). Pentru construirea acestor diagrame vom porni de la expresia energiei electronului, scrisă sub forma (7.6)

$$E_{nl} = -\frac{RZ^{*2}}{n^2} = -\frac{R(Z-\sigma_{nl})^2}{n^2}. \tag{8.50}$$

Valoarea absolută a energiei, socotită de la limita de ionizare, exprimată în unități de frecvență sau în numere de undă (valoarea termenului), este

$$\nu = \frac{RZ^{*2}}{n^2} = \frac{R(Z-\sigma_{nl})^2}{n^2}, \tag{8.51}$$

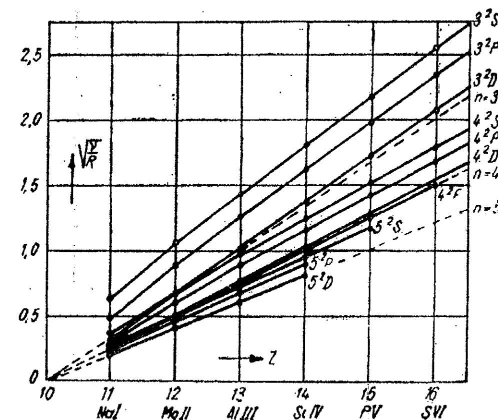


Fig. 8.13. — Diagrama Moseley pentru șirul izoelectronic care începe cu sodiu.

de unde

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z^*}{n} = \frac{Z-\sigma_{nl}}{n}. \tag{8.52}$$

Raportul ν/R reprezintă valoarea energiei de legătură a electronului în unități R, egale cu energia de ionizare a atomului de hidrogen. Rădăcina pătrată a acestui raport, așa cum arată formula (8.32), este egală cu sarcina efectivă împărțită la numărul cuantic principal n și este o anumită funcție de Z. Graficele dependenței lui $\sqrt{\nu/R}$ de Z reprezintă tocmai diagrame Moseley. Dacă constanta de ecranare σ pentru n și l dați nu depinde de l, aceste grafice sînt niște linii drepte, a căror pantă este pur și simplu $1/n$; graficele pentru diferiți l, însă același n, sînt paralele.

În figura 8.13 este prezentată o diagramă Moseley pentru primii membri ai șirului izoelectronic (8.42) care începe cu Na I și se cunoaște pînă la Cu XIX, adică pînă la al 19-lea membru. În acest interval, Z variază de la 11 la 29. Pentru valori date $n = 3$ (pentru termenii $3S$, $3P$, $3D$), $n = 4$ (pentru termenii $4S$, $4P$, $4D$, $4F$) și $n = 5$ (pentru termenii $5S$, $5P$, $5D$) se obțin grafice paralele apropiate de cele rectilinii, fapt care justifică aproximativ aceeași valoare a constantelor de ecranare. Pantele graficelor sînt $1/3$, $1/4$ și, respectiv, $1/5$ așa cum arată comparare a cu pantele

dreptelor punctate $Z/3$, $Z/4$ și $Z/5$. Menționăm că diferența dintre valorile Z/n și $\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z-\sigma}{n}$ pentru un Z dat dă $\frac{\sigma}{n}$, adică valoarea constantei de ecranare împărțită la n.

Un alt tablou decît cel corespunzător șirului (8.42) se obține pentru șirul izoelectronic (8.43), care începe cu K I și se cunoaște pînă la Fe VIII,

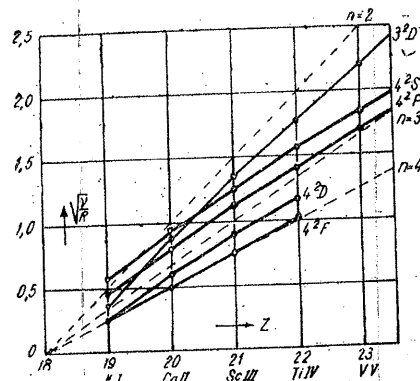


Fig. 8.14. — Diagrama Moseley pentru șirul izoelectronic care începe cu potasiu.

adică pînă la al optulea membru (fig. 8.14). În timp ce pentru termenii cu $n = 4$ se obțin grafice puțin curbate și care merg aproximativ paralel, cu o pantă apropiată de 1/4, pentru termenul $3D$ se obține o creștere mult mai rapidă a valorilor $\sqrt{\nu/R}$, corespunzătoare unei pante mult mai mari decît 1/3. Această pantă se micșorează treptat, și pentru valori mari ale lui Z trebuie să fie egală cu 1/3. În felul acesta, consolidarea treptată a legăturii electronului $3d$ în comparație cu electronul $4s$ (de asemenea și cu electronii $4p$, $4d$ și $4f$) se manifestă cît se poate de clar și pe diagramele lui Moseley.

Diagrame analoge se obțin și pentru șirurile izoelectronice care încep cu Rb I și Cs I; pentru electronul $4d$ în primul caz și pentru electronii $5d$ și $4f$ în al doilea caz se observă o creștere mai rapidă a lui $\sqrt{\nu/R}$ decît a lui $\frac{Z}{n}$.

Să considerăm acum despicarea de dubleți pentru termenii șirului izoelectronic. Putem utiliza formula (8.12), în care intervine sarcina efectivă $Z^* = Z - s$, în general diferită de sarcina efectivă din formula (8.50).

În conformitate cu formula (8.12), despicarea de dubleți se scrie sub forma

$$\delta_{l-1/2,\, l+1/2} = \frac{R\alpha^2(Z-s)^4}{n^3 l(l+1)} = 5{,}82\, \frac{(Z-s)^4}{n^3 l(l+1)}\ \text{cm}^{-1} \tag{8.53}$$

și crește foarte rapid o dată cu creșterea lui Z, mai ales dacă ecranarea produsă de electronii interiori este mare și apropiată de $Z_0 - 1$ (vezi (8.47)).

Tabela 8.10

Despicarea de dubleți pentru termenii șirurilor izoelectronice

Z	Atomul	Despicarea de dubleți $n^2P^0_{3/2} - n^2P_{1/2}$, cm^{-1}	$Z-s$	s	Valoarea termenului n^2P°, cm^{-1}	$Z-s$	σ.	Șirul izoelectronic
3	Li I	0,338	0 98	2,02	28 582	1,021	1,979	
4	Be II	6,61	2,06	1,94	114 948	2,047	1,953	
5	B III	34,1	3,12	1,88	257 550	3,064	1,936	Șirul (8.41) $n = 2$
6	C IV	107,1	4,14	1,86	455 610	4,076	1,924	
7	N V	258,4	5,16	1,84	708 900	5,084	1,916	
8	O VI	532,5	6,18	1,82	1017 280	6,091	1,909	
11	Na I	17,20	3,55	7,45	24 482	1,417	9,583	
12	Mg II	91,55	5,40	6,60	85 537	2,650	9,350	
13	Al III	232,5	6,45	6,55	175 616	3,795	9,205	Șirul (8.42) $n = 3$
14	Si IV	460,3	8,09	5,91	292 500	4,898	9,102	
15	P V	794,6	9,27	5,73	435 280	5,975	9,025	
16	S VI	1263,0	10,4	5,6	603 480	7,036	8,964	
17	Cl VII	1890,0	11,5	5,5	797 640	8,089	8,921	
19	K I	57,7	5,97	13,03	21 985	1,790	17,210	
20	Ca II	222,9	8,37	11,63	70 400	3,204	16,796	Șirul (8.43) $n = 4$
21	Sc III	473,7	10,1	10,9	137 270	4,474	16,526	
22	Ti IV	818,4	11,6	10,4	220 360	5,669	16,331	
37	Rb I	237,6	10,1	26,9	20 945	2,184	34,816	
38	Sr II	801,5	13,6	24,4	64 715	3,840	34,160	Șirul (8.44) $n = 5$
39	Y III	1553,5	16,1	22,9	122 850	5,289	33,711	
40	Zr IV	2486,0	18,1	21,9	190 400	6,588	33,412	
55	Cs I	554,1	14,2	40,8	19 870	2,554	52,446	
56	Ba II	1690,9	18,8	37,2	59 300	4,412	51,588	Șirul (8.45) $n = 6$
57	La III	3095,7	21,9	35,1	110 400	6,019	50,981	
58	Ce IV	4707,0	24,3	33,7	170 700	7,484	50,516	

În tabela 8.10 sînt date (pentru termenii consecutivi ai șirurilor izoelectronice (8.41) — (8.45)) valorile despicării de dubleți $np^2P^0_{3/2} - np^2P^0_{1/2}$ pentru termenul cel mai profund np^2P^0, valorile numărului cuantic efectiv $Z-s$ calculate din această despicare în baza formulei (8.53), cum și valorile constantei de ecranare s. Pentru comparare, în tabelă sînt date de asemenea valorile termenului np^2P^0, valorile numărului cuantic efectiv $Z-\sigma$, calculate cu ajutorul acestuia pe baza formulei (8.50), cum și valorile constantei de ecranare σ.

Observăm că pentru atomii puternic ionizați se obțin despicări de dubleți foarte mari, care reprezintă multe sute și mii de cm^{-1}. Constantele de ecranare s și σ pentru șirul izoelectronic care începe cu litiu sînt apropiate între ele și puțin diferite de valoarea 2. Cu alte cuvinte, ecranarea produsă de electronii stratului K (adică ai stratului cu $n = 1$, populat cu doi electroni $1s$) este egală cu numărul electronilor. Dimpotrivă, pentru șirurile izoelectronice ai căror membri sînt atomi grei ionizați, constantele s și σ sînt mult diferite; s este mult mai mic, adică pentru despicarea de dubleți sarcina efectivă a nucleului este mai mare. Lucrul acesta este perfect explicabil, deoarece interacțiunea spin-orbită, datorită prezenței factorului $1/r^3$, depinde foarte mult de distribuția densității electronice în apropierea nucleului, unde sarcina efectivă $Z(r) = Z - \sigma(r)$ (vezi (7.3)) este mare; în mod corespunzător $Z^* = Z - s$ este mare.

Vom vedea că o situație analogă are loc și pentru electronii din păturile interioare, între care tranzițiile dau spectre Roentgen: constanta de ecranare s este, în acest caz, mai mică decît constanta de ecranare σ, vezi cap. 13 (p. 428).

Menționăm că dacă la construirea diagramei Moseley se consideră separat cele două componente ale dubletului cu $j = l - \frac{1}{2}$ și $j = l + \frac{1}{2}$, atunci, datorită dependenței pronunțate a despicării de dubleți de Z, cele două linii ce se obțin se depărtează rapid o dată cu creșterea lui Z *. Vom reveni asupra acestei chestiuni în capitolul 13, în care se va discuta problema despicării de dubleți în spectrele Roentgen.

* La construirea diagramelor Moseley reprezentate mai sus (vezi fig. 8.12 și 8.13), drept mărime a termenului de dubleți la efectuarea calculului pe baza formulei (8.52) s-a luat media ponderată — „centrul de greutate" — pentru cele două componente $j_1 = l - \frac{1}{2}$ și $j_2 = l + \frac{1}{2}$ ale termenului, cu luarea în considerare a ponderilor lor specifice, egale cu $g_i = 2j_i + 1$, adică s-a luat mărimea

$$\frac{\left[2\left(l-\frac{1}{2}\right)+1\right]\nu_{j_1}+\left[2\left(l+\frac{1}{2}\right)+1\right]\nu_{j_2}}{\left[2\left(l-\frac{1}{2}\right)+1\right]+\left[2\left(l+\frac{1}{2}\right)+1\right]}=\frac{l\nu_{j_1}+(l+1)\nu_{j_2}}{2l+1}.$$

9

Bazele sistematicii generale ale spectrelor complexe

§ 9.1. COMPUNEREA MOMENTELOR ORBITALE ȘI DE SPIN ȘI TIPURILE DE CUPLAJ

Spectrele optice tipice ale elementelor sînt determinate de electronii care se găsesc în afara păturilor complete. În cazul cel mai simplu al atomilor metalelor alcaline cu o configurație monoelectronică, pe care l-am analizat mai sus (n și l corespunzători singurului electron exterior sînt dați), corespund două nivele $\left(\text{pentru } l > 0,\ j = l \pm \frac{1}{2}\right)$ sau un nivel (pentru $l = 0,\ j = s = 1/2$). În cazul în care în afara păturilor interioare complete există doi sau mai mulți electroni, lucrurile se complică considerabil. Unei configurații electronice date

$$n_1 l_1,\ n_2 l_2,\ \ldots,\ n_k l_k, \tag{9.1}$$

unde k este numărul electronilor exteriori, îi corespund o serie de nivele. Numărul lor ajunge în unele cazuri la cîteva mii și problema determinării caracteristicilor lor și a așezării nivelelor necesită o analiză specială, uneori destul de complicată.

Un exemplu de configurație de tipul (9.1) îl oferă configurațiile bielectronice ale atomului de Mg și configurațiile cvadrielectronice ale atomului de C.

Atomul de Mg ($Z = 12$) are configurația normală $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ cu doi electroni exteriori $3s^2$. Cu ocazia excitării unuia dintre electronii $3s$ iau naștere configurațiile bielectronice $3s4s, 3s5s, \ldots$; $3s3p, 3s4p, \ldots$; $3s3d, 3s4d, \ldots$, fiecăreia corespunzîndu-i un anumit ansamblu de nivele. Atomul C ($Z = 6$) are o configurație normală $1s^2 2s^2 2p^2$ cu patru electroni exteriori $2s^2 2p^2$. Cu ocazia excitării unuia dintre electronii $2s$ se obțin configurațiile cvadrielectronice $2s2p^2 3s, 2s2p^2 4s, \ldots$; $2s2p^3, 2s2p^2 3p, \ldots$; $2s2p^2 3d, 2s2p^2 4d, \ldots$, cărora le corespunde un ansamblu de nivele mult mai complicat decît pentru configurațiile bielectronice.

Pentru configurația electronică (9.1), momentul mecanic total $\mathbf{J} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \ldots + \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \ldots$ (vezi (7.16)) nu este obligatoriu nul, spre deosebire de cazul particular al păturilor complete; momentele orbitale și

de spin se pot compune în mod diferit. Este esențial faptul că pentru determinarea nivelelor posibile trebuie luați în considerare doar electronii care se găsesc în afara păturilor complete; momentele orbitale și de spin ale electronilor care formează pături complete se compensează reciproc și trebuie compuse doar momentele celor k electroni care nu intră în păturile complete și se caracterizează cu ajutorul numerelor cuantice (9.1):

$$\mathbf{J} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \ldots + \mathbf{l}_k + \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \ldots + \mathbf{s}_k. \quad (9.2)$$

Dacă electronii nu ar fi interacționat între ei și ar fi lipsit de asemenea interacțiunea dintre spinul fiecărui electron și momentul orbital al aceluiași electron, configurației electronice date i-ar fi corespuns un singur nivel de energie. Datorită interacțiunii dintre electroni, cum și interacțiunii dintre momentul de spin al fiecărui electron și momentul său orbital, unei configurații electronice date îi corespunde un întreg ansamblu de nivele. În sistematica spectrelor complexe este necesar să se știe care anume ansamblu de nivele corespunde configurației date, adică cîte nivele există, prin ce numere cuantice se caracterizează ele și care este așezarea lor.

Pentru determinarea numărului nivelelor și a numerelor cuantice corespunzătoare putem utiliza legea cuantică de compunere vectorială a momentelor (vezi § 2.4, p. 57)*. Cu excepția cazului unui singur electron, cînd se compun doar două momente $\mathbf{l}$ și $\mathbf{s}$, compunerea poate fi efectuată în moduri diferite. De exemplu, în cazul a doi electroni putem compune momentele după schema $\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 = \mathbf{L}$, $\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{S}$ și $\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}$ sau după schema $\mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_1 = \mathbf{j}_1$, $\mathbf{l}_2 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{j}_2$ și $\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$. O dată cu creșterea numărului de electroni crește și numărul schemelor posibile de compunere.

Dacă se urmărește doar numărul total al nivelelor corespunzător unei configurații date și valorile numărului cuantic J care determină mărimea momentului cinetic total, *este indiferentă ordinea în care se face compunerea momentelor*, rezultatul ce se obține fiind același, indiferent de modul de compunere. Așezarea nivelelor în diverse cazuri poate fi însă diferită. Ea depinde de faptul care dintre interacțiunile dintre electroni sînt mari și care mici. De mărimea interacțiunilor depinde și posibilitatea caracterizării nivelelor cu ajutorul altor numere cuantice în afară de J.

Momentele trebuie compuse într-o anumită ordine după mărimile relative ale diverselor interacțiuni din atomi. După ordinea aleasă de compunere a momentelor obținem diverse *tipuri* (*scheme*) *de cuplaj*. Este cazul să subliniem că, pentru schema vectorială de compunere a momentelor utilizată în teoria spectrelor complexe, este caracteristică îmbinarea legii cuantice de compunere a momentelor cu unele ipoteze cu privire la ordinea de mărime a diverselor interacțiuni.

Cazul cel mai important de compunere a momentelor cinetice din atom — cazul *cuplajului normal* sau al *cuplajului Russell-Saunders*, care se întîlnește de cele mai multe ori — este deosebit de caracteristic pentru spectrele complexe.

* Pentru cazul deosebit de important în care există electroni echivalenți, de exemplu p^2, p^3, d^2, f^4, f^9 ș.a.m.d., această metodă nu poate fi aplicată și trebuie utilizată metoda de compunere a proiecțiilor (§ 2.4, p. 61); vezi mai jos, § 9.3, p. 304).

Ideea despre acest tip de cuplaj, într-o formă generală, a fost formulată de către cunoscutul astrofizician american Russell împreună cu Saunders în 1925 [192], de unde și provine denumirea de „cuplaj Russel-Saunders". Mai corectă ni se pare denumirea de „cuplaj normal", pe care o vom utiliza în cele ce urmează.

În cazul cuplajului normal, momentele orbitale $\mathbf{l}_i$ ale electronilor se compun dînd momentul orbital total al atomului $\mathbf{L}$, iar momentele de spin $\mathbf{s}_i$ ale electronilor se compun, dînd momentul de spin total $\mathbf{S}$ al atomului; după aceea se compun $\mathbf{L}$ și $\mathbf{S}$, dînd momentul total al atomului $\mathbf{J}$. Avem

$$\sum_{i=1}^{k} \mathbf{l}_i = \mathbf{L}, \quad \sum_{i=1}^{k} \mathbf{s}_i = \mathbf{S}, \quad \mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}. \quad (9.3)$$

În mod corespunzător, alături de numărul cuantic J se introduce numărul cuantic L, care determină valoarea momentului orbital total și numărul cuantic S, care determină valoarea momentului de spin total, în conformitate cu formulele obișnuite de tipul (2.11)

$$\mathbf{L}^2 = L(L+1), \quad \mathbf{S}^2 = S(S+1). \quad (9.4)$$

Proiecțiile $L_z = \sum_i l_{iz}$ și $S_z = \sum_i s_{iz}$ ale momentelor $\mathbf{L}$ și $\mathbf{S}$ se cuantifică conform formulelor

$$L_z = m_L \, (m_L = L, L-1, \ldots, -L), \quad S_z = m_S \, (m_S = S, S-1, \ldots, -S). \quad (9.5)$$

Cuplajul normal are loc atunci cînd interacțiunea electrostatică dintre electroni — repulsia lor în baza legii lui Coulomb — este mare în comparație cu interacțiunea spin-orbită — interacțiunea magnetică dintre momentele de spin și orbitale. Interacțiunea electrostatică determină, așa cum se poate arăta, dependența energiei de numerele cuantice S și L, iar interacțiunea magnetică, mică în comparație cu prima, determină dependența energiei de numărul cuantic J pentru L și S dați (despicarea de multipleți, vezi mai jos, § 9.5).

Spre deosebire de numărul cuantic J, care constituie o caracteristică riguroasă a stării atomului liber (dacă se neglijează interacțiunea foarte slabă, însă posibilă, dintre momentul electronic total al atomului $\mathbf{J}$ și momentul propriu al nucleului I), numerele cuantice L și S reprezintă o caracteristică aproximativă, valabilă în cazul unei despicări de multipleți mică în comparație cu distanțele dintre nivele cu L și S diferiți. Menționăm că, în afară de numărul cuantic J, o altă caracteristică importantă a unui nivel este paritatea lui, legată de comportarea funcțiilor de undă în raport cu oglindirea în centrul atomului (care coincide cu nucleul lui).

Cuplajul normal se notează de obicei prin (L, S), ca urmare a compunerii momentelor $\mathbf{L}$ și $\mathbf{S}$.

Un tip opus de cuplaj îl reprezintă așa-zisul cuplaj (j, j). În acest caz, pentru fiecare electron se compun mai întîi momentul orbital $\mathbf{l}_i$ cu cel de spin $\mathbf{s}_i$, dînd momentul total $\mathbf{j}_i$ al atomului respectiv, iar după aceea momentele totale ale diverșilor electroni se compun pentru a da momentul total $\mathbf{J}$ al atomului; avem

$$\mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i = \mathbf{j}_i \quad \sum_{i=1}^{k} \mathbf{j}_i = \mathbf{J}. \quad (9.6)$$

În mod corespunzător se introduc numerele cuantice j_i, care determină valorile momentelor $\mathbf{j}_i$, pe baza formulelor

$$\mathbf{j}_i^2 = j_i(j_i+1). \tag{9.7}$$

Proiecţiile $j_{iz} = l_{iz} + s_{iz}$ ale momentelor $\mathbf{j}_i$ se cuantifică pe baza formulelor

$$j_{iz} = m_{ji} \quad (m_{ji} = j_i,\ j_i - 1, \ldots, -j_i). \tag{9.8}$$

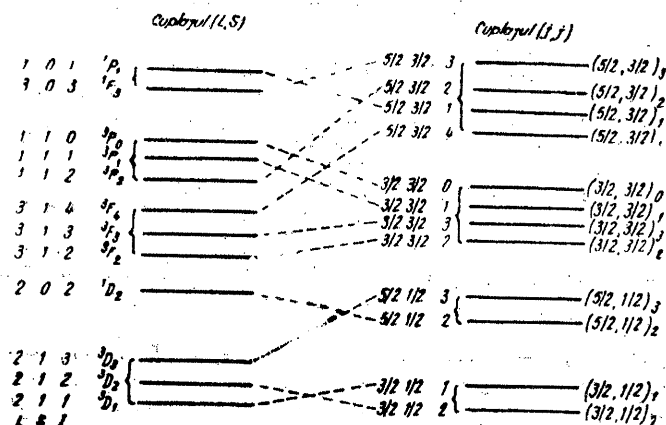


Fig. 9.1. — Comparaţie între cuplajele (L, S) şi (j, j).

Cuplajul (j, j) se realizează în cazul cînd interacţiunea magnetică spin-orbită este mare în comparaţie cu interacţiunea electrostatică dintre diferiţii electroni. Energia depinde în acest caz în primul rînd de valorile j_i, iar după aceea de valorile J (valorile j_i fiind date).

Pentru exemplificarea celor două tipuri de cuplaje, în figura 9.1 sînt arătate schemele nivelelor de energie pentru cuplajul (L, S), cum şi pentru cuplajul (j, j) pentru o configuraţie bielectronică dp ($l_1 = 2$, $s_1 = 1/2$; $l_2 = 1$, $s_2 = 1/2$), care dă 12 nivele: 4 nivele cu $J = 2$, cîte trei nivele cu $J = 1$ şi $J = 3$ şi cîte un nivel cu $J = 0$ şi $J = 4$. În primul caz, nivelele se grupează după valorile lui L şi S ($\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$, $L = 3, 2, 1$ şi $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$, $S = 1, 0$), iar în cel de-al doilea caz după valorile j_1 şi j_2 ($\mathbf{j}_1 = \mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_1$, $j_1 = 5/2, 3/2$ şi $\mathbf{j}_2 = \mathbf{l}_2 + \mathbf{s}_2$, $j_2 = 3/2, 1/2$). În scheme sînt indicate valorile numerelor cuantice, cum şi notaţiile clasice ale nivelelor (vezi mai jos).

Dispunerea generală a nivelelor în cazul cuplajului (L, S) corespunde configuraţiei $3d3p$ pentru Si I, iar pentru cuplajul (j, j) configuraţiei $6d7p$ pentru Th III (scările nu au fost respectate). Prin linii punctate s-a indicat corespondenţa nivelelor pentru cele două tipuri de cuplaj, ţinîndu-se seama de regula de neintersectare (vezi p. 472).

Tipul de cuplaj care se realizează depinde, cum s-a subliniat mai sus, de mărimile relative ale diverselor interacţiuni. În majoritatea cazurilor,

cuplajul se apropie într-o măsură mai mică sau mai mare de cel normal; în unele cazuri, cuplajul normal se realizează într-o formă destul de pură, şi atunci se obţine o structură deosebit de caracteristică a spectrelor. Mult mai rar se întîlnesc cazurile de cuplaj (j, j) într-o formă suficient de pronunţată; în particular, acestea se pot realiza în cazul a doi electroni ale căror stări sînt mult diferite între ele *.

În cazul în care există trei sau mai mulţi electroni, în afară de tipurile de cuplaj (L, S) şi (j, j) se pot realiza tipuri de cuplaj intermediare, mai complicate. De exemplu, pentru un grup de electroni poate avea loc un cuplaj normal, mai ales dacă aceşti electroni sînt echivalenţi; acest grup se caracterizează prin valorile $\mathbf{S}'$, $\mathbf{L}'$ şi $\mathbf{J}'$ ale momentului de spin, respectiv momentului orbital şi momentului total. După aceea momentul total $\mathbf{J}'$ se compune cu momentele $\mathbf{l}$ şi $\mathbf{s}$ ale electronului situat mai în afară, după schemele

$$\mathbf{J}' + \mathbf{j} = \mathbf{J}, \text{ unde } \mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \text{ (cuplaj } (J, j)) \tag{9.9}$$

sau

$$\mathbf{J}' + \mathbf{l} = \mathbf{J}'', \quad \mathbf{J}'' + \mathbf{s} = \mathbf{J} \text{ (cuplaj } (J, l)). \tag{9.10}$$

Ultimul caz se realizează, de exemplu, pentru atomii gazelor inerte (vezi § 11.7); acest gen de cuplaj se notează de obicei cu (J, l) (sau (j, l)).

În felul acesta sînt posibile multe moduri de cuplare ale momentelor. De multe ori, cazurile reale sînt nişte cazuri intermediare şi uneori este pur şi simplu imposibil să se caracterizeze anumite nivele cu ajutorul altor numere cuantice în afara numărului cuantic J, care determină momentul mecanic total al atomului.

Trebuie menţionat că sînt posibile şi cazurile cînd proprietăţile reale şi aşezarea nivelelor apropiate ale diverselor configuraţii pot fi explicate numai ţinîndu-se seama de *interacţiunea* dintre configuraţii. În unele cazuri, interacţiunea dintre configuraţii poate fi atît de mare, încît în general nivelele nu pot fi atribuite unei configuraţii sau alteia.

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, compunerii momentelor îi corespunde introducerea în locul funcţiilor de undă ψ_λ care caracterizează stările (7.9) ale sistemului monoelectronic fără luarea în considerare a interacţiunii dintre electroni**, a unor combinaţii liniare $\psi_\mu = \sum_\lambda C_{\mu\lambda}\psi_\lambda$, care caracterizează starea sistemului cu luarea în considerare a interacţiunii dintre electroni. Diversele tipuri de cuplaj se obţin în funcţie de faptul care dintre interacţiunile electronilor sînt luate în considerare în primul rînd; în acelaşi timp se formează şi diverse combinaţii liniare.

Dacă luăm în considerare în primul rînd numai interacţiunile electrostatice (cazul cuplajului normal), funcţiile de undă ψ_μ se caracterizează, în afara valorilor numerelor cuantice $n_i l_i$, prin valorile numerelor cuantice L, m_L şi S, m_S. În această primă aproximaţie, energia depinde de numerele cuantice L şi S. Abia după aceea se iau în considerare interacţiunile magnetice spin-orbită şi cu ajutorul funcţiilor ψ_μ se construiesc noi combinaţii liniare

---

* Acesta este cazul care se realizează pentru configuraţia $6d7p$ a Th III, avînd un electron $6d$ mai interior şi altul $7p$ mai exterior.

** Parte din această interacţiune poate fi luată în considerare în mod preliminar, după metoda lui Hartree (vezi p. 236), prin introducerea cîmpului self-consistent. Se poate porni chiar de la început de la funcţii antisimetrizate de tipul (3.25) şi se găseşte cîmpul self-consistent cu schimb după metoda lui Fock (vezi p. 238).

$\psi_\nu = \sum_\mu C_{\nu\mu}\psi_\mu$, care pentru L și S dați corespund la diverse valori ale numerelor cuantice J și m_J. Două dintre etapele de rezolvare ale problemei corespund schemei (9.3).

Dacă luăm în considerare în primul rînd numai interacțiunile magnetice dintre momentul de spin al fiecărui electron și momentul orbital al aceluiași electron (cazul cuplajului (j, j)), funcțiile de unde ψ_μ se caracterizează, pe lîngă valorile numerelor cuantice $n_i l_i$, și prin valorile numerelor cuantice $j_1, m_{j_1}; j_2, m_{j_2}; \dots; j_k, m_{j_k}$. În acest caz, abia după aceea se iau în considerare interacțiunile electrostatice ale electronilor* și se construiesc noi combinații liniare ψ_ν ale funcțiilor de undă, corespunzătoare pentru $j_1, j_2, \dots, j_k$ dați, diverșilor J și m_J. Două dintre etapele de rezolvare ale problemei corespund schemei (9.6).

Tipurile intermediare de cuplaj corespund ordinii de luare în considerare a diverselor interacțiuni, care diferă atît de ordinea corespunzătoare cazului cuplajului normal, cît și de ordinea corespunzătoare cuplajului de tip (j, j) (vezi (9.9) sau (9.10)).

În cazul în care nivelele de energie corespunzătoare diverselor configurații sînt apropiate, trebuie de asemenea avut în vedere faptul că starea reală poate fi descrisă prin funcții de undă care sînt combinații liniare ale funcțiilor de undă corespunzătoare unor *ansambluri diferite* de numere cuantice $n_i l_i$. Aceasta ar fi tocmai „interacțiunea configurațiilor”, despre care s-a menționat mai înainte. Pot „interacționa” numai nivelele de energie ale configurațiilor cu aceeași paritate și avînd aceleași valori ale lui J, deoarece nu putem construi combinații liniare ale unor funcții de paritate diferită sau avînd valori diferite ale lui J**.

Expunerea amănunțită a teoriei pe baza mecanicii cuantice a spectrelor complexe poate fi găsită în monografia lui Condon și Shortley [14]. Vom discuta mai jos funcțiile de undă pentru sistemul cel mai simplu cu doi electroni, pentru atomul de He (vezi § 10.2, p. 332).

§ 9.2. CARACTERIZAREA GENERALĂ A CUPLAJULUI NORMAL

Cuplajul normal, fiind cel mai important tip de cuplaj, necesită o analiză mai amănunțită. Este natural să începem această analiză cu cazul a doi electroni.

Compunerea momentelor $\mathbf{l}_1$ și $\mathbf{s}_1$ ale primului electron cu momentele $\mathbf{l}_2$ și $\mathbf{s}_2$ ale celui de-al doilea electron are loc în cazul cuplajului normal după schema

$$\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{S}, \quad \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 = \mathbf{L}, \quad \mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}, \tag{9.11}$$

care reprezintă un caz particular al schemei (9.3).

Cel mai simplu este să facem compunerea momentelor de spin: în conformitate cu regula generală de compunere vectorială, avem $s_1 = s_2 = 1/2$, $S = 0, 1$. $S = 1$ corespunde unei orientări paralele a spinilor cînd mărimile lor se adună; $S = 0$ corespunde unei orientări antiparalele a spinilor cînd mărimile lor se scad și se compensează reciproc.

Numărul orientărilor posibile ale vectorului $\mathbf{S}$ față de un alt vector sau față de un cîmp exterior este $2S + 1$; acest număr $\varkappa = 2S + 1$ se numește *multiplicitate*. În cazul $S = 0$, avem $\varkappa = 1$ și nivelele corespunzătoare se numesc nivele de *singleți*; pentru $S = 1$, $\varkappa = 3$ și nivelele corespunzătoare se numesc nivele de *tripleți*.

* De asemenea pot fi luate în considerare interacțiunile magnetice ale diverșilor electroni.

** Asemenea combinații liniare ar corespunde unor stări ce nu au o paritate bine definită și valori determinate ale lui J; acest lucru ar contrazice afirmația făcută mai înainte și anume că paritatea și valorile lui J reprezintă caracteristici riguroase ale stării unui atom (vezi p. 289).

La compunerea momentelor orbitale se obțin următoarele valori ale numărului cuantic orbital:

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \quad \dots, \quad |l_1 - l_2|, \tag{9.12}$$

adică $2l_2 + 1$ valori pentru $l_1 \geqslant l_2$ și $2l_1 + 1$ valori pentru $l_1 \leqslant l_2$.

Tabela 9.1

Termenii configurațiilor electronice în cazul unui cuplaj normal

l_1	l_2	Configurația	Termenii	Numărul termenilor	Numărul nivelelor
0	0	*ss*	^1S ^3S	2	2
1	0	*ps*	^1P ^3P	2	4
2	0	*ds*	^1D ^3D	2	4
3	0	*fs*	^1F ^3F	2	4
1	1	*pp*	^1SPD ^3SPD	6	10
2	1	*dp*	^1PDF ^3PDF	6	12
3	1	*fp*	^1DFG ^3DFG	6	12
2	2	*dd*	^1SPDFG ^3SPDFG	10	18
3	2	*fd*	^1PDFGH ^3PDFGH	10	20
3	3	*ff*	$^1SPDFGHI$ $^3SPDFGHI$	14	26

În cazul considerat, nivelul cu L dat poate fi un nivel de singleți ($\varkappa = 1$) sau un nivel de tripleți ($\varkappa = 3$). În conformitate cu (9.12), pentru diverse configurații se obțin tipurile de nivele arătate în tabela 9.1. Valorile $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ sînt indicate cu literele S, P, D, F, G, H, I*, în mod analog cu notațiile (6.4) pentru l, iar multiplicitatea este indicată cu ajutorul indicelui din stînga sus (vezi § 8.3, p. 265).

Vom numi *termen de multipleți* sau pur și simplu *termen* ansamblul nivelelor cu valori date ale lui L și S. În felul acesta tabela 9.1 reprezintă o tabelă de termeni pentru configurații bielectronice în cazul unui cuplaj normal. Pentru economie de spațiu, așa cum se obișnuiește, multiplicitatea se indică în tabelă cu ajutorul aceluiași indice pentru toți termenii multiplicității respective; astfel, în loc de $^3P^3D^3F$, se scrie pur și simplu ^3PDF.

Denumirea de „termen” se utilizează de asemenea pentru notarea mărimii absolute a energiei, exprimate în cm^{-1} și socotite de la limita de ionizare. Utilizarea acestei denumiri pentru notarea ansamblului de nivele cu L și S dați, de altfel foarte răspîndită în literatură (vezi lucrarea lui Condon și Shortley [14]), nu conduce la confuzii, cu atît mai mult cu cît *un termen de multipleți* se caracterizează prin valorile termenilor (în sensul mărimii absolute a energiei) diverselor nivele care îl compun. În capitolele anterioare am utilizat denumirea de „termen de dubleți” pentru ansamblul a două nivele cu aceeași valoare a lui L și avînd $S = 1/2$ ($\varkappa = 2S + 1 = 2$) și am vorbit de asemenea despre valoarea absolută a energiei nivelului, exprimată în cm^{-1} (sau în unități de frecvență), ca despre un termen (vezi p. 24).

În baza relației (9.12), pentru configurațiile *pp*, *dp* și *fp* avem *triade* de termeni *SPD*, *PDF* și *DFG*, pentru configurațiile *dd* și *fd pentade* de ter-

* Pentru $L = 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, \dots$ se utilizează în ordine alfabetică literele $K, L, M, N, O, Q, R, T, \dots$ (se omite P și S).

meni $SPDFG$ şi $PDFGH$ şi pentru configuraţia ff o *heptadă* de termeni $SPDFGHI$.

Valorile lui J pentru L şi S daţi, adică valorile lui J pentru fiecare dintre nivelele termenului de multipleţi, se obţin prin compunerea lui $\mathbf{L}$ şi $\mathbf{S}$.

Pentru $S = 0$ şi $J = L$, termenul de multipleţi se reduce la un singur nivel : cel de singleţi. Avem

$$\begin{array}{lccccccc} J = L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \text{nivelul} & {}^1S_0 & {}^1P_1 & {}^1D_2 & {}^1F_3 & {}^1G_4 & {}^1H_5 & {}^1I_6 \end{array} \qquad (9.13)$$

În conformitate cu notaţia unanim recunoscută, indicele din dreapta jos indică valoarea lui J (vezi p. 265).

Pentru $S = 1$ şi $J = L + 1, L, L - 1$ se obţine un termen de tripleţi format din trei nivele, cu excepţia cazului $L = 0$, cînd $J = S$, şi există doar un singur nivel. Obţinem

$$\left.\begin{array}{lccccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ & & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ J = & 1 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ & & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ & & {}^3P_0 & {}^3D_1 & {}^3F_2 & {}^3G_3 & {}^3H_4 & {}^3I_5 \\ \text{nivelul} & {}^3S_1 & {}^3P_1 & {}^3D_2 & {}^3F_3 & {}^3G_4 & {}^3H_5 & {}^3I_6 \\ & & {}^3P_2 & {}^3D_3 & {}^3F_4 & {}^3G_5 & {}^3H_6 & {}^3I_7 \end{array}\right\} \qquad (9.14)$$

Numărul nivelelor care se obţin pentru diverse configuraţii bielectronice poate fi calculat cu uşurinţă ; acest număr este indicat în ultima coloană a tabelei 9.1. Exemplul configuraţiei dp, care dă 12 nivele, a fost discutat în paragraful precedent (vezi p. 290). Bineînţeles că la calcularea numărului nivelelor de tripleţi trebuie ţinut seama de faptul că pentru termenul de tripleţi ${}^3S$ ($L = 0$) nu se obţin trei nivele, ca în cazul $L \geqslant 1$, ci numai unul singur.

Foarte importantă este problema privind dispunerea termenilor de multipleţi în funcţie de valorile lui S şi L. Această dispunere, după cum arată calculele teoretice şi uriaşul material experimental privind cazul cuplajului normal, se determină cu ajutorul următoarelor reguli generale.

1. Poziţia termenilor este determinată în primul rînd de valoarea spinului S, adică de multiplicitatea $\varkappa = 2S + 1$, termenii fiind situaţi, de regulă, pentru o configuraţie dată, cu atît mai profund cu cît S este mai mare, adică cu cît multiplicitatea este mai mare.

2. Poziţia termenilor pentru o valoare dată a lui S depinde de L ; termenii corespunzători unor valori mai mari ale lui L au tendinţa să se situeze mai profund decît termenii cu valori mai mici ale lui L. Aceasta se manifestă în special la termenii avînd multiplicitatea maximă posibilă pentru o configuraţie dată.

Pentru cazul discutat al configuraţiilor bielectronice, ţinînd seama de aceste reguli, termenii de tripleţi sînt situaţi mai profund decît termenii de singleţi, iar dintre termenii de tripleţi mai profund sînt situate nivelele cu L mai mare. De exemplu, pentru configuraţia $2p4p$ a carbonului, ordinea termenilor începînd cu termenii cei mai profunzi este următoarea :

$$^3D,\ {}^1P,\ {}^3S,\ {}^3P,\ {}^1D,\ {}^1S.$$

Aici termenii de tripleţi sînt situaţi mai profund decît cei de singleţi, cel mai profund dintre termenii de tripleţi este termenul ${}^3D$, termenii ${}^3D$ şi ${}^1D$ sînt situaţi mai profund decît termenii ${}^3S$ şi respectiv, ${}^1S$.

Prima regulă este respectată cît se poate de bine pentru configuraţii care conţin electronul s : ps, ds, fs. Termenii $ps{}^3P$ sînt situaţi mai profund decît termenii $ps{}^1P$, termenii $ds{}^3D$ mai profund decît termenii $ds{}^1D$, termenii $fs{}^3F$ mai profund decît termenii $fs{}^1F$.

Aşa cum s-a arătat mai înainte (vezi p. 289), dependenţa energiei de S şi L este rezultatul interacţiunilor electrostatice dintre electroni.

În felul acesta, *dispunerea termenilor în funcţie de valorile numărului cuantic de spin S şi a numărului cuantic orbital L este determinată de interacţiunile electrostatice.*

La prima vedere, acest rezultat ar putea părea neaşteptat. Din punct de vedere intuitiv este natural să ne închipuim că poziţia nivelelor este determinată de interacţiunile magnetice ale momentelor $\mathbf{l}_i$ între ele şi ale momentelor $\mathbf{s}_i$ între ele, analoge interacţiunilor magnetice ale momentelor $\mathbf{l}$ şi $\mathbf{s}$ corespunzătoare unui electron izolat. Asemenea interacţiuni există în realitate, însă ele sînt foarte slabe. Rolul hotărîtor îl joacă faptul că aspectul funcţiilor de undă depinde în mod esenţial de valorile lui S şi L, ceea ce se leagă de proprietăţile de simetrie, şi anume de faptul că funcţia de undă a sistemului de electroni trebuie să fie antisimetrică în raport cu permutarea oricăror doi electroni (vezi cap. 3, p. 88) ; în cazul atomului de heliu vom arăta acest lucru mai departe, în capitolul 10 (vezi p. 333).

Putem calcula dispunerea termenilor pentru diverse configuraţii bielectronice, utilizînd metodele aproximative de luare în considerare a interacţiunii electrostatice dintre electroni, care este de forma

$$\sum_{\substack{ik \\ (i<k)}} \frac{e^2}{r_{ik}}, \qquad (9.15)$$

unde r_{ik} este distanţa dintre electronul al i-lea şi electronul al k-lea, iar însumarea se face după toţi electronii exteriori.

Rezultatele unor asemenea calcule pentru toate configuraţiile bielectronice din tabela 9.1 sînt date în capitolul 7 al monografiei lui Condon şi Shortley [14], unde ele se compară cu unele date experimentale. În general se obţine o concordanţă satisfăcătoare între teorie şi experienţă. Aşezarea termenilor corespunde numai în linii mari regulilor formulate mai sus. Aceste reguli se respectă mult mai bine în cazul configuraţiilor formate din electroni echivalenţi, care vor fi studiate mai jos (vezi § 9.3, p. 306).

Ansamblurile de termeni pentru configuraţii formate din mai mult decît doi electroni pot fi determinate pornindu-se de la ansamblurile de termeni pentru configuraţii bielectronice (tabela 9.1), adăugînd treptat electroni, la început al trei-lea, apoi al patrulea ş.a.m.d. Ansamblurile care se obţin nu depind de ordinea de adăugare a electronilor, de exemplu nu depind de faptul dacă se adaugă mai întîi electronul p şi apoi electronul d sau invers.

Cea mai importantă însă este cunoașterea multiplicității $\varkappa = 2S + 1$, ea fiind o mărime care determină dispunerea generală a nivelelor și numărul nivelelor în termenul de multipleți. Să considerăm de aceea în primul rînd valorile posibile ale momentului total de spin **S** pentru un sistem format dintr-un număr dat de electroni.

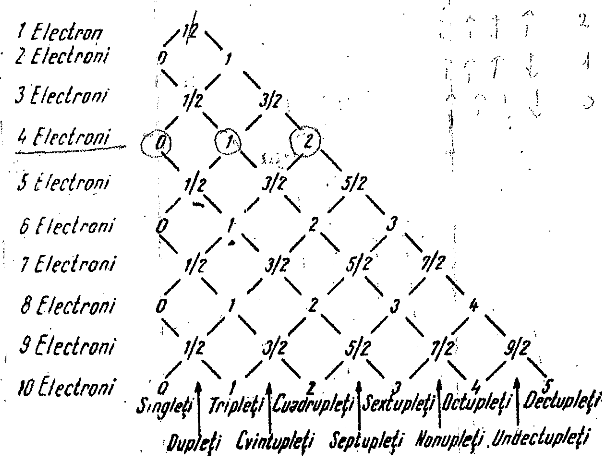


Fig. 9.2. — Schema multiplicităților posibile în cazul unor numere diferite de electroni.

În cazul în care la doi electroni se adaugă cel de-al treilea, spinii se compun după schema

$$\mathbf{S}' + \mathbf{s} = \mathbf{S}, \tag{9.16}$$

unde **S'** este momentul de spin pentru configurația bielectronică, **s** momentul de spin al electronului ce se adaugă, **S** momentul de spin total. Obținem

$$\left.\begin{aligned} &\text{pentru } S' = 0, \quad s = \frac{1}{2}\,; \; S = \frac{1}{2} \\ &\text{pentru } S' = 1, \quad s = \frac{1^2}{2}\,; \; S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \end{aligned}\right\} \tag{9.17}$$

adică valoarea $S = 3/2$ se întîlnește o singură dată, iar valoarea $S = 1/2$ de două ori. Pentru $S = 1/2$, $\varkappa = 2S + 1 = 2$, pentru $S = 3/2$, $\varkappa = 2S + 1 = 4$, de aceea avem *dubleți*, pe care i-am mai întîlnit la discutarea spectrelor monoelectronice, și *cvadrupleți*. Adăugarea celui de-al patrulea electron, urmînd aceeași schemă (9.16), ne dă valorile $S = 0$ (de două ori), $S = 1$ (de trei ori) și $S = 2$ (o singură dată), corespunzătoare singleților, tripleților și *cvintupleților*.

Rezultatul adăugării electronilor este explicat destul de bine de schema din figura 9.2. Pentru un sistem format din k electroni, spinul maxim este egal cu $k/2$, iar multiplicitatea maximă

$$\varkappa = \frac{k}{2} \cdot 2 + 1 = k + 1. \tag{9.18}$$

Pentru diverse valori ale numărului de electroni se obțin valorile maxime ale spinului total și ale multiplicității, indicate în figura 9.2:

Tabela 9.2

Multiplicitățile termenilor cu diferiți S

Numărul electronilor	Valoarea maximă: a spinului total S	Valoarea maximă: a multiplicității $\varkappa$	Denumirea termenilor
1	$\frac{1}{2}$	2	dubleți
2	1	3	tripleți
3	$\frac{3}{2}$	4	cvadrupleți
4	2	5	cvintupleți
5	$\frac{5}{2}$	6	sextupleți
6	3	7	septupleți
7	$\frac{7}{2}$	8	octupleți
8	4	9	nonupleți
9	$\frac{9}{2}$	10	decupleți
10	5	11	undecupleți

Valorii spinului total $S = 0$, netrecut în tabelă, îi corespunde multiplicitatea 1, adică singleții. Tabela 9.2 poate fi continuată. Multiplicitatea maximă însă cu care practic ne vom întîlni în cazul spectrelor celor mai complexe — spectrele pămînturilor rare — este egală cu unsprezece, ceea ce corespunde prezenței a zece electroni cu spini orientați în același mod ($S = 10 \cdot 1/2 = 5$; $2S + 1 = 11$). De regulă, avem de-a face cu grade de multiplicitate care nu depășesc valoarea șapte-opt, chiar în cazul spectrelor atomilor cu mai mulți electroni. Așa cum am mai menționat, multiplicitatea $\varkappa$ se notează ca indice la L, în stînga sus: ^6S, ^4P, ^7D ș.a.m.d. Pentru ter-

menii impari (cum sînt, bunăoară, toate nivelele și, prin urmare, toți termenii configurațiilor impare, vezi p. 250) se adaugă indicele ≪0≫ în dreapta sus, în timp ce termenii pari nu se notează cu indici suplimentari.

Foarte importantă pentru spectroscopie este următoarea regulă evidentă, care rezultă cu ocazia analizării schemei din figura 9.2: *în cazul unui număr par de electroni, spinul ia valori întregi, iar multiplicitatea este impară; în cazul unui număr impar de electroni, spinul capătă valori semiîntregi, iar multiplicitatea este pară.* Un caz particular de multiplicitate pară îl constituie cazul unui singur electron, cînd $S = 1/2$ și $\varkappa = 2$, adică se obțin dubleți, ca în cazul hidrogenului și al atomilor metalelor alcaline.

Un sistem cu un număr par de electroni și altul cu un număr impar de electroni, prin urmare cu spin întreg și, respectiv, semiîntreg, se deosebesc între ele considerabil din punctul de vedere al unor anumite proprietăți spectroscopice; în particular, aceasta se referă la comportarea lor într-un cîmp electric (vezi cap. 15, p. 490). O importanță considerabilă are de asemenea și faptul că, în funcție de paritatea numărului de electroni din sistem, ia valori întregi sau semiîntregi nu numai spinul total S, ci și numărul cuantic J. Dat fiind că L este totdeauna întreg, la compunerea momentului orbital total $\mathbf{L}$ cu momentul total de spin $\mathbf{S}$ pentru a da momentul total al atomului $\mathbf{J}$, în cazul unui S întreg numărul cuantic J se obține întreg, iar în cazul unui S semiîntreg J este și el semiîntreg. În felul acesta, toate nivelele atomilor cu număr par de electroni se caracterizează prin valori întregi ale lui J, iar toate nivelele atomilor cu număr impar de electroni prin valori semiîntregi ale lui J, fapt asupra căruia am atras atenția la sfîrșitul § 7.5 (p. 251)*.

Menționăm încă un fapt important. Dat fiind că în cazul unui număr impar de electroni numărul cuantic J este semiîntreg, el nu poate fi în acest caz nul. De aceea și momentul magnetic al unui asemenea sistem este diferit de zero. Ca urmare, *toți* atomii cu număr impar de electroni au un moment magnetic diferit de zero.

Moleculele stabile au, de regulă, un număr par de electroni (cauza acestui fapt este analizată în capitolele 24 și 26) și momentele lor magnetice sînt, de regulă, nule; un număr impar de electroni se întîlnește la diversele tipuri de radicali; într-o serie de cazuri, radicalii pot fi decelați după momentele lor magnetice prin metoda rezonanței paramagnetice (vezi cap. 14, p. 485).

Numărul nivelelor unui termen de multipleți poate fi determinat cu ușurință. În cazul unei valori date S a spinului pentru un termen cu L dat, se obțin, în conformitate cu (2.24) (unde $J_1 = L$, $J_2 = S$), valorile numărului cuantic J, care determină momentul total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$,

$$J = L + S,\ L + S - 1,\ \ldots,\ |L - S|, \tag{9.19}$$

* Bineînțeles că acest rezultat nu depinde de tipul de cuplaj. El poate fi obținut fie pornind de la compunerea momentelor după schema de cuplaj (j, j), fie după oricare altă schemă. Numerele cuantice j_i pentru diverși electroni sînt totdeauna semiîntregi și compunerea unui număr par de vectori j dă valori întregi ale lui J, iar compunerea unui număr impar de asemenea vectori dă valori semiîntregi ale lui J.

adică $2S + 1$ valori pentru $L \geqslant S$ și $2J + 1$ pentru $L < S$. În ultimul caz avem termeni de multipleți *incompleți*, cu un număr de nivele mai mic decît $2S + 1$; în particular, pentru $L = 0$ (pentru termenii S) se obține numai un singur nivel (vezi, de exemplu, (9.13)). În tabela 9.3 este arătat numărul nivelelor termenilor de multipleți pentru valori ale lui S cuprinse între 1/2 și 4 și valori ale lui L cuprinse între 0 și 6. Numărul maxim de nivele, egal cu $2S + 1$, se obține numai pentru termenii cu $L \geqslant S$. În felul acesta, *multiplicitatea $\varkappa = 2S + 1$ determină numărul maxim de nivele în termenii de multipleți avînd o valoare dată a spinului S.*

Tabela 9.3

Numărul N al nivelelor în termeni de multipleți

L	Dubleți $S = \frac{1}{2}$		Tripleți $S = 1$		Cvadrupleți $S = \frac{3}{2}$		Cvintupleți $S = 2$		Sextupleți $S = \frac{5}{2}$		Septupleți $S = 3$		Octupleți $S = \frac{7}{2}$		Nonupleți $S = 4$	
	Termenul	N	Termenul	N	Termenul	N	Termenul	N	Termenul	N	Termenul	N	Termenul	N	Termenul	N
0	^2S	1	^3S	1	^4S	1	^5S	1	^6S	1	^7S	1	^8S	1	^9S	1
1	^2P	2	^3P	3	^4P	3	^5P	3	^6P	3	^7P	3	^8P	3	^9P	3
2	^2D	2	^3D	3	^4D	4	^5D	5	^6D	5	^7D	5	^8D	5	^9D	5
3	^2F	2	^3F	3	^4F	4	^5F	5	^6F	6	^7F	7	^8F	7	^9F	7
4	^2G	2	^3G	3	^4G	4	^5G	5	^6G	6	^7G	7	^8G	8	^9G	9
5	^2H	2	^3H	3	^4H	4	^5H	5	^6H	6	^7H	7	^8H	8	^9H	9
6	^2I	2	^3I	3	^4I	4	^5I	5	^6I	6	^7I	7	^8I	8	^9I	9

Problema importantă a termenilor de multipleți este analizată mai în amănunt ceva mai departe (vezi § 9.5).

Să analizăm acum problema privind valorile L ale momentului orbital total L pentru configurații care conțin mai mult de doi electroni în păturile incomplete. Aceste valori se determină după o schemă de compunere a momentelor de spin, analogă schemei (9.16). Avem

$$\mathbf{L}' + \mathbf{l} = \mathbf{L}, \tag{9.20}$$

unde $\mathbf{L}'$ este momentul orbital pentru configurația inițială, $\mathbf{l}$ pentru electronul care se adaugă, $\mathbf{L}$ momentul orbital total. Drept configurație inițială se ia mai întîi configurația bielectronică, apoi cea trielectronică ș.a.m.d.

De exemplu, adăugarea unui electron p (neechivalent) la configurația dp (vezi tabela 9.1) dă

$$\mathrm{L}' = 1,\ 2,\ 3;\ \mathrm{l} = 1;\ \mathrm{L} = 0,\ 1,\ 2;\ 1,\ 2,\ 3;\ 2,\ 3,\ 4. \tag{9.21}$$

(termeni PDF) $\quad$ $(\mathbf{1} + \mathbf{1})$ $\quad$ $(\mathbf{2} + \mathbf{1})$ $\quad$ $(\mathbf{3} + \mathbf{1})$

Se obțin valorile $L = 0$ (o singură dată), $L = 1$ (de două ori), $L = 2$ (de trei ori), $L = 3$ (de două ori), $L = 4$ (o singură dată), fapt care se notează

în felul următor: $S\underset{2}{P}\underset{3}{D}\underset{2}{F}G$; aici cifrele dedesubtul literelor indică de cîte ori se întîlnește termenul respectiv; unitatea nu se scrie. Se poate ușor verifica că același ansamblu se obține dacă se adaugă un electron d la configurația pp. Multiplicitatea termenilor se determină prin compunerea momentelor de spin, așa cum s-a descris mai înainte, adică se obțin de două ori dubleți și o singură dată cvadrupleți (vezi (9.17)). În cele din urmă, pentru configurația dpp avem ansamblul de termeni

$$ {}^2\underset{2}{S}\underset{4}{P}\underset{6}{D}\underset{4}{F}\underset{2}{G} \qquad {}^4S\underset{2}{P}\underset{3}{D}\underset{2}{F}G \tag{9.22}$$

Observăm că, chiar începînd cu trei electroni, se obține un ansamblu destul de complicat de nivele, termenii fiecărui tip repetîndu-se de cîteva ori, de exemplu termenii de dubleți ${}^2P$ și ${}^2F$ de patru ori, iar termenul ${}^2D$ chiar de șase ori. În același timp, fiecare termen de dubleți este dublu (cu excepția termenului ${}^2S$), iar fiecare termen de cvadrupleți este cvadruplu (cu excepția termenului simplu ${}^4S$ și a termenului triplu ${}^4P$; în ultimul caz, $S = 3/2$, $L = 1$ și $J = 5/2, 3/2, 1/2$). Numărul total de nivele se obține cu ușurință dacă se însumează numărul nivelelor de dubleți și numărul nivelelor de cvadrupleți. Obținem astfel $2\cdot 1 + (4 + 6 + 4 + 2)\cdot 2 + 1\cdot 1 + 2\cdot 3 + (3 + 2 + 1)\cdot 4 = 65$ de nivele.

Numărul total al stărilor corespunzătoare unei configurații date poate fi determinat cu ușurință. Pentru un electron cu l dat avem $2(2l + 1)$ stări (vezi § 6.1, p. 194). În cazul unei configurații electronice formate din k electroni neechivalenți, putem combina în orice mod stările electronilor izolați și fiecărei combinații îi corespunde o nouă stare a sistemului. Numărul total al stărilor este egal cu produsul

$$\prod_{i=1}^{k} 2(2l_i + 1). \tag{9.23}$$

De exemplu, pentru configurația dpp se obțin $10 \cdot 6 \cdot 6 = 360$ de stări, ceea ce se poate ușor verifica printr-un calcul direct ținînd seama de faptul că un nivel cu un J dat are un grad de degenerescență $2J + 1$; valorile posibile ale lui J pentru fiecare termen de multipleți se obțin dintr-o dată din formula (9.19), după valorile binecunoscute ale lui L și S.

Calculul numărului total de stări corespunzătoare unei configurații date și compararea numărului obținut cu valoarea dată de formula (9.23) constituie o bună verificare a corectitudinii determinării ansamblului de termeni pentru configurația studiată.

În încheierea acestui paragraf ne vom opri puțin asupra regulilor de selecție pentru cazul cuplajului normal.

În completarea regulilor de selecție generale pentru tranzițiile dintre nivele cu aceeași paritate și cu paritate diferită (vezi (4.153) și (4.154)) și regulilor de selecție pentru numărul cuantic J (vezi (4.156) și (4.157)), se obțin regulile de selecție aproximative, pentru numerele cuantice L și S. În cazul tranzițiilor de dipol, numărul cuantic S nu se schimbă:

$$\Delta S = 0, \tag{9.24}$$

iar numărul cuantic L variază cu 0 sau ± 1:

$$\Delta L = 0, \pm 1. \tag{9.25}$$

Regula de selecție (9.24) interzice tranzițiile dintre termeni cu multiplicități diferite, *tranzițiile de intercombinație*. Ea se respectă cu atît mai riguros, cu cît atomul este mai ușor. În cazul atomilor grei au loc tranziții de intercombinație și încă cu probabilități apreciabile. Nerespectarea regulii de selecție (9.24) este legată de existența interacțiunii spin-orbită, care este mică pentru atomii ușori și devine apreciabilă pentru cei grei.

Regula de selecție (9.25) se respectă cu atît mai puțin, cu cît abaterile de la cuplajul normal sînt mai mari.

Regula de selecție (9.24) este valabilă (în măsura în care ea nu este perturbată de existența interacțiunii spin-orbită) și pentru radiația de dipol magnetică și pentru cea de cvadripol (de asemenea și pentru radiații de ordin superior). Regula de selecție (9.25) este valabilă și pentru radiația de dipol magnetică, iar pentru radiația de cvadripol ea se înlocuiește prin condiția

$$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2 \tag{9.26}$$

§ 9.3. TERMENII CONFIGURAȚIILOR FORMATE DIN ELECTRONI ECHIVALENȚI

Determinarea ansamblului de termeni posibili pe calea aplicării metodei de compunere vectorială a momentelor este posibilă numai în cazul în care toți electronii sînt diferiți, cu alte cuvinte în cazul în care **nu există electroni echivalenți**, adică electroni cu aceleași valori ale numerelor cuantice n și l. Metoda de compunere vectorială nu poate fi aplicată în cazul electronilor echivalenți, care nu umplu complet pătura respectivă (deocamdată nu ne interesează cazul păturilor complete, pentru care toate momentele sînt nule). Studiul configurațiilor electronilor echivalenți este deosebit de important. Electronii echivalenți există pentru configurațiile normale ale tuturor elementelor cu pături p, d și f în curs de completare (în cazul populării acestor pături cu cel puțin doi electroni). Drept exemplu pot servi configurațiile carbonului, care conțin doi sau trei electroni $2p$ (vezi p. 287), în particular configurația lui normală $1s^2 2s^2 2p^2$ și configurația excitată $1s^2 2s 2p^3$. Numai cazul a doi electroni echivalenți ns este trivial, deoarece ei completează în întregime pătura corespunzătoare s.

Inaplicabilitatea metodei de compunere vectorială la electronii echivalenți constituie o consecință a principiului lui Pauli. Nu toți termenii care s-ar fi obținut pentru electronii echivalenți după metoda compunerii vectoriale ar fi satisfăcut principiul lui Pauli. *Ținînd seama de principiul lui Pauli în cazul păturilor incomplete care conțin electroni echivalenți, numărul termenilor posibili este mai mic decît numărul care se obține pe calea compunerii vectoriale.*

De exemplu, pentru configurația p^2, din cei șase termeni ${}^1SPD\,{}^3SPD$ ce se obțin pentru configurația pp (vezi tabela 9.1) se constată a fi posibili numai trei termeni ${}^1SD\,{}^3P$, pentru configurația d^2 din cei zece termeni ${}^1SPDFG\,{}^3SPDFG$ ai configurației dd rămîn cinci termeni ${}^1SDG\,{}^3PF$ și pentru

configurația f^2 din cei 14 termeni $^1SPDFGHI^3SPDFGHI$ ai configurației ff rămîn doar șapte termeni $^1SDGI^3PFH$. Cu alte cuvinte, rămîn doar ter- menii de singleți cu L par și termenii de tripleți cu L impar.

Se pot determina ansamblurile de termeni pentru toate configurațiile formate din electroni echivalenți cu valori date ale lui l. Rezultatele unei asemenea determinări sînt prezentate în tabelele 9.4, 9.5 și 9.6 pentru electro- nii p, d și, respectiv, f*. În același timp se constată, cum de altfel se poate demonstra într-o formă generală, că *pentru o pătură căreia îi lipsește un anu- mit număr de electroni pînă la completare se obține același ansamblu de termeni ca și pentru o pătură care conține acel număr de electroni*. În felul acesta, ace- leași ansambluri de termeni se obțin pentru pături *complementare* una față de cealaltă, într-una existînd k electroni, iar în cealaltă k locuri libere, adică $k' = 2\,(2l + 1) - k$ electroni. De exemplu, pentru electronii p $[2(2l + 1) = 6]$, aceleași ansambluri de termeni se obțin pentru configurațiile p^2 și p^4. Deosebit de important este faptul că pentru o pătură căreia nu-i ajunge un singur electron pînă la completare se obține același termen ^2P, ^2D, ^2F (pentru electronii p, d și, respectiv, f) ca și pentru un singur electron. În tabelele 9.4, 9.5 și 9.6, fiecare ansamblu de termeni corespunde, cu excepția cazului pă- turii complete exact la jumătate (adică cu $2\,l + 1$ electroni), la două confi- gurații complementare una față de cealaltă.

Tabela 9.4

Termenii configurațiilor care constau din electroni echivalenți p

Configurația	Termenii	Numărul termenilor	Numărul nivelelor
p și p^5	$^2P^{\circ}$	1	2
p^2 și p^4	^1SD ^3P	3	5
p^3	$^2PD^{\circ}$ $^4S^{\circ}$	3	5

Tabela 9.5

Termenii configurațiilor care constau din electroni echivalenți d

Configurația	Termenii	Numărul termenilor	Numărul nivelelor
d și d^9	^2D	1	2
d^2 și d^8	^1SDG ^3PF	5	9
d^3 și d^7	^2PDFGH (2) ^4PF	8	19
d^4 și d^6	^1SDFGI (2 2 2) ^3PDFGH (2 2) ^5D	16	34
d^5	$^2SPDFGHI$ (3 2 2) ^4PDFG ^6S	16	37

* În legătură cu notațiile, vezi p. 293 și 300.

Tabela 9.6

Termenii configurațiilor care constau din electroni echivalenți

Configurația	Termenii	Numărul termenilor	Numărul nivelelor
f și f^{13}	$^2F^{\circ}$	1	2
f^2 și f^{12}	^1SDGI ^3PFH	7	13
f^3 și f^{11}	$^2PDFGHIKL^{\circ}$ (2 2 2 2) $^4SDFGI^{\circ}$	17	41
f^4 și f^{10}	$^1SDFGHIKLN$ (2 4 4 2 3 2) $^3PDFGHIKLM$ (3 2 4 3 4 2 2) ^5SDFGI	47	107
f^5 și f^9	$^2PDFGHIKLMNO^{\circ}$ (4 5 7 6 7 5 5 3 2) $^4SPDFGHIKLM^{\circ}$ (2 3 4 4 3 3 2) $^6PFH^{\circ}$	73	198
f^6 și f^8	$^1SPDFGHIKLMNQ$ (4 6 4 8 4 7 3 4 2 2) $^3PDFGHIKLMNO$ (6 5 9 7 9 6 6 3 3) $^5SPDFGHIKL$ (3 2 3 2 2) ^7F	119	295
f^7	$^2SPDFGHIKLMNOQ^{\circ}$ (2 5 7 10 10 9 9 7 5 4 2) $^4SPDFGHIKLMN^{\circ}$ (2 2 6 5 7 5 5 3 3) $^6PDFGHI^{\circ}$ $^8S^{\circ}$	119	327

Numărul maxim de termeni se obține pentru pături complete pînă la jumătate, adică populate cu $2l+1$ electroni, și pentru pături în care numărul electronilor este cu unu mai mare sau mai mic decît $2l+1$. În tabelă este dat atît numărul total de termeni, cît și numărul total al nivelelor de energie; ultimul este maxim în cazul păturilor populate pe jumătate.

Determinarea termenilor posibili ai configurațiilor formate din electroni echivalenți se face după metoda de compunere a proiecțiilor (vezi § 2.4, p. 62), care permite luarea în considerare, pe o cale foarte simplă, a principiului lui Pauli. În acest scop se construiesc proiecțiile $m_L = \sum_{i=1}^{k} m_{l_i}$ și $m_S = \sum_{i=1}^{k} m_{s_i}$ ale momentului orbital total și de spin; ansamblul de valori m_L, cuprins între L și $-L$ ($2L+1$ valori), și m_S, cuprins între S și $-S$ ($2S+1$ valori), corespunde termenului cu L și S dați. La construirea lui m_L și m_S se iau numai acele ansambluri de valori $m_{l_1}, m_{s_1}; m_{l_2}, m_{s_2}; \ldots m_{l_k}, m_{s_k}$ care satisfac principiul lui Pauli. Afară de aceasta, ansamblurile care diferă numai prin permutarea numerelor cuantice ale electronilor se consideră o singură dată; prin aceasta se ține seama de faptul că electronii nu sînt distincți. După cum se știe, în teoria cuantică, electronii se consideră nedistincți, iar stările care diferă numai prin permutarea electronilor se consideră identice.

Să analizăm aplicarea acestei metode la determinarea termenilor posibili în cazul cel mai simplu al configurației p^2. Pentru $n_1 = n_2$, $l_1 = l_2 = 1$, avem următoarele valori ale proiecțiilor:

$$m_{l_1} = 1,\ 0,\ -1, \quad m_{l_2} = 1,\ 0,\ -1,$$

$$m_{s_1} = \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}, \quad m_{s_2} = \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}.$$

Valorile posibile ale lui m_L și m_S sînt (vezi tabelele 2.2 și 2.3, p. 61 și 62).

pentru m_L:

m_{l_2} \ m_{l_1}	1	0	−1
1	(2)	1	0
0	1	(0)	−1
−1	0	−1	(−2)

pentru m_S:

m_{s_2} \ m_{s_1}	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	1	0
$-\frac{1}{2}$	0	−1

(9.27)

Pentru $m_{s_1} = m_{s_2} = 1/2$ (adică $m_S = 1$) și pentru $m_{s_1} = m_{s_2} = -1/2$ (adică $m_S = -1$), în conformitate cu principiul lui Pauli $m_{l_1} \neq m_{l_2}$, adică în tabelă, pentru m_L sînt excluse valorile diagonale 2, 0, −2, scrise în paranteze. Afară de aceasta, valorile simetrice față de diagonală se deosebesc numai prin permutarea numerelor cuantice m_{l_1} și m_{l_2} și trebuie

luate în considerare numai o singură dată (de exemplu pentru $m_L = 1$ avem ansamblurile $m_{l_1} = 0$, $m_{l_2} = 1$, și $m_{l_1} = 1$, $m_{l_2} = 0$ pentru $m_{s_1} = m_{s_2}$, $l_1 = l_2$, $n_1 = n_2$ corespunzătoare aceleiași stări cuantice). Ca urmare obținem ansamblul (1) ($m_L = 1, 0, -1$), separat în (9.27) prin linie punctată. Pentru $m_{s_1} = 1/2$, $m_{s_2} = -1/2$, $m_S = 0$ sînt posibile toate valorile m_L și, ca în tabela 2.3, obținem ansamblurile (2) ($m_L = 2, 1, 0, -1, -2$), (1) ($m_L = 1, 0, -1$) și (0) ($m_L = 0$), separate prin linii pline. Pentru $m = -1/2$, $m = 1/2$, $m_S = 0$ nu avem stări noi, deoarece în acest caz se obțin ansambluri care diferă numai prin permutarea electronilor.

În cele din urmă găsim

$$\left.\begin{array}{l} \text{pentru } m_S = 1 \text{ ansamblul (1)} \\ \text{pentru } m_S = 0 \text{ ansamblurile (2) (1) (0)} \\ \text{pentru } m_S = -1 \text{ ansamblul (1)} \end{array}\right\} \qquad (9.28)$$

Ansamblul (1) pentru $m_S = 1, 0, -1$ dă termenul ^3P ($L = 1$, $S = 1$), ansamblurile (2) și (0) pentru $m_S = 0$ dau termenii ^1D și ^1S. În felul acesta, pentru configurația p^2 obținem termenii

$$^1SD^3P, \qquad (9.29)$$

arătați în tabela 9.4.

Printr-o metodă în principiu analogă putem determina termenii posibili pentru orice configurație formată din electroni echivalenți [221], [15]. Numai în cazul configurațiilor mai complicate, calculele devin mai greoaie.

Pentru configurații complementare se obțin aceleași ansambluri de valori m_L și m_S și, prin urmare, aceleași ansambluri de termeni. Acest lucru este legat de faptul că fiecărei perechi de valori $m_L = \sum_{i=1}^{k} m_{l_i}$, $m_S = \sum_{i=1}^{k} m_{s_i}$ pentru k electroni îi corespunde o pereche de valori $m'_L = \sum_{i=1}^{k'} m_{l_i} = -m_L$, $m'_S = \sum_{i=1}^{k'} m_{s_i} = -m_S$ pentru $k' = 2(2l+1) - k$ electroni. Vom explica cele de mai sus folosind pentru exemplificare configurațiile p și p^3. În conformitate cu tabela 6.1 (p. 195) avem șase perechi de valori posibile ale lui m_l și m_s pentru stările p:

	I	II	III	IV	V	VI
m_l	1	1	0	0	−1	−1
m_s	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

(9.30)

Un electron p poate ocupa oricare dintre aceste stări și avem ansamblul $m = 1, 0, -1$ pentru $m_S = 1/2, -1/2$, ceea ce dă termenul $2P^\circ$ ($L = 1$, $S = 1/2$). Pentru cinci electroni p, din cele șase stări cinci sînt ocupate. Dacă este liberă starea I, electronii ocupă stările II, III, IV, V, VI, după care însumarea dă $m'_L = \sum_{i=1}^{5} m_{l_i} = 1 + 0 + 0 - 1 - 1 = -1$ și $m'_S = \sum_{i=1}^{5} m_{s_i} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$, adică valorile $m_L = m_l = 1$ și $m_S = m_s = 1/2$ pentru starea I, luate cu semn schimbat și concordante cu valorile m_l și m_s corespunzătoare stării VI. Dacă este liberă starea II, atunci $m'_L = -1$, $m'_s = 1/2$, ceea ce coincide cu valorile m_l și m_s

corespunzătoare stării V ş.a.m.d. În cele din urmă obţinem aceleaşi şase perechi de valori ale proiecţiilor I, II, III, IV, V, VI, dar luate în ordine inversă, ceea ce, bineînţeles, nu este esenţial. În felul acesta, pentru configuraţia p^5 avem numai termenul $^2P^\circ$.

Pentru controlul corectitudinii întocmirii tabelelor 9.4—9.6 se poate efectua calculul numărului stărilor corespunzătoare unei configuraţii l^k date. Acest număr de stări se obţine dacă pentru fiecare termen luăm în considerare toate nivelele posibile ($2S+1$ nivele pentru $L \geqslant S$ şi $2L+1$ nivele pentru $L<S$) şi gradul de degenerescenţă $2J+1$ al acestor nivele. Pe de altă parte, pentru un electron cu un l dat avem $r = 2(2l+1)$ stări posibile, iar pentru k electroni echivalenţi trebuie combinate aceste stări, ceea ce se poate face, ţinînd seama de principiul lui Pauli, în C_r^k moduri, unde C_r^k reprezintă numărul combinărilor de k luate cîte r. După cum se ştie,

$$C_r^k = \frac{r!}{k!\,(r-k)!}. \tag{9.31}$$

De exemplu, pentru configuraţia p^2 trebuie luate din şase stări (9.30) combinările de cîte două, ceea ce dă $C_6^2 = 15$. Într-adevăr, pentru termenul ^3P ($L = 1$, $S = 1$) avem valorile $J=0, 1, 2$, ceea ce dă $1+3+5$ stări, iar termenii ^1S ($J = L = 0$, $S = 0$) şi ^1D($J = L = 2$, $S = 0$) $1 + 5$ stări; în total se obţin 15 stări.

Să discutăm acum unele particularităţi ale tabelelor 9.4 — 9.6.

În conformitate cu (9.18), valoarea multiplicităţii maxime pentru pături completate cel mult pînă la jumătate ($k \leqslant 2l + 1$) este egală cu $k + 1$ şi este aceeaşi şi pentru păturile complementare, populate mai mult de jumătate. Valoarea maximă posibilă a multiplicităţii, egală cu $(2l + 1) + 1 = 2(l + 1)$, se obţine pentru pături completate exact pînă la jumătate, şi anume p^3 ($\varkappa = 4$), d^5 ($\varkappa = 6$) şi f^7 ($\varkappa = 8$).

În cazul unui k par, multiplicitatea este impară; în cazul unui k impar, pară. Vom reveni mai în amănunt asupra acestei probleme în § 9.6 (vezi p. 313), iar acum vom discuta problema numărului termenilor posibili cu multiplicitatea maximă.

Tabelele arată că pentru o serie de configuraţii numărul termenilor care se obţin este destul de mare. El este deosebit de mare pentru configuraţii care conţin între 4 şi 10 electroni f. În acelaşi timp însă, numărul termenilor cu multiplicitate maximă nu este mare şi nu depăşeşte cinci, iar pentru configuraţiile f^6, f^8 şi f^7 există numai un singur termen de multiplicitate maximă, în ultimul caz format dintr-un singur nivel $^8S^0_{7/2}$ ($L = 0$, $S = J = 7/2$). Existenţa unui singur nivel cu multiplicitate maximă este în general caracteristică păturilor completate exact pînă la jumătate. Pentru pătura d^5 avem $^6S_{5/2}$, iar pentru pătura p^3 nivelul $^4S^0_{3/2}$.

Dispunerea termenilor pentru configuraţii formate din electroni echivalenţi este, în general, în acord cu regulile generale formulate mai sus (vezi p. 295). Termenii se situează cu atît mai profund, cu cît multiplicitatea este mai mare. Pentru un S dat, termenii avînd un L mai mare au tendinţa să se dispună mai profund decît termenii cu L mai mic. În general, aceste reguli sînt respectate cu mai multă stricteţe decît în cazul configuraţiilor formate din electroni neechivalenţi.

Cauza unei mai bune respectări a regulilor este faptul că electronii echivalenţi interacţionează între ei mai puternic decît electronii neechivalenţi şi pentru ei interacţiunile electrostatice joacă un rol hotărîtor. Cuplajul momentelor este apropiat de cel normal.

Foarte importantă este o regulă mai particulară, şi anume regula lui Hund [12], [7], [13], care este totdeauna satisfăcută în cazul configuraţiilor formate din electroni echivalenţi: *termenul cel mai profund prezintă o multiplicitate maximă şi o valoare maximă posibilă a lui L pentru o multiplicitate dată.* Această regulă empirică este confirmată şi de calcule teoretice. Termenii cei mai profunzi, care în conformitate cu regula lui Hund se obţin în cazul configuraţiilor formate din electroni echivalenţi, sînt trecuţi în tabela 9.7.

Tabela 9.7

Cei mai profunzi termeni ai configuraţiilor care constau din electroni echivalenţi

Configuraţiile	p, p^5	p^2, p^4	p^3	d, d^9	d^2, d^8	d^3, d^7	d^4, d^6	d^5
Termenii	$^2\mathbf{P}^\circ$	$^3\mathbf{P}$	$^4\mathbf{S}^\circ$	$^2\mathbf{D}$	^3F	^4F	$^5\mathbf{D}$	$^6\mathbf{S}$
Configuraţiile	f, f^{13}	f^2, f^{12}	f^3, f^{11}	f^4, f^{10}	f^5, f^9	f^6, f^8	f^7	
Termenii	$^2\mathbf{F}^\circ$	^3H	$^4I^\circ$	^5I	$^6H^\circ$	$^7\mathbf{F}$	$^2\mathbf{S}^\circ$	

Regula lui Hund se manifestă deosebit de pregnant în cazul în care există doar un singur termen cu multiplicitate maximă, adică în cazul în care pentru un S maxim este posibilă doar o singură valoare maximă pentru L. Asemenea termeni sînt trecuţi în tabela 9.7 cu caractere grase. Ei se situează mult mai profund decît toţi ceilalţi termeni ai configuraţiei date. Drept exemplu poate servi termenul fundamental Fe $3d^6 4s^2\ ^5D$, situat aproape cu 20 000 cm^{-1} mai profund decît termenul următor $3d^6 4s^2\ ^3P$ al aceleiaşi configuraţii (vezi fig. 12.5, p. 396). Deosebit de profund se situează termenii $^4S^\circ$, ^6S şi $^8S^\circ$, aparţinînd configuraţiilor p^3, d^5 şi f^7, corespunzători păturilor completate exact pînă la jumătate.

După cum arată datele referitoare la nivelele fundamentale ale atomilor, regula lui Hund este satisfăcută pentru toate configuraţiile normale de tipul p^k, d^k şi f^k (în legătură cu faptul care anume nivel al termenului fundamental este cel mai profund, vezi mai jos, p. 312).

§ 9.4. TERMENII UNOR CONFIGURAŢII MIXTE CONŢINÎND ELECTRONI ECHIVALENŢI

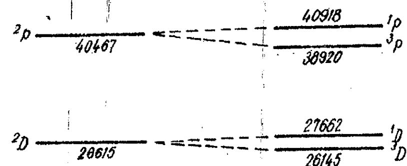
În cazul elementelor avînd pături p, d şi f în curs de completare, în afara configuraţiilor formate numai din electroni echivalenţi, de cele mai multe ori un rol hotărîtor îl joacă configuraţiile de tip mixt. Aceste configuraţii mixte conţin, în afara unui anumit număr k de electroni echivalenţi, alţi electroni, de regulă unul sau doi. Drept exemplu pot servi configuraţiile

atomului de carbon, care se obţin cu ocazia excitării unuia dintre electronii $2s$ (vezi p. 287) ; în afara grupei $2p^2$, ei conţin doi electroni neechivalenţi $2s$ şi nl ($n = 3, 4, 5, \ldots$; $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$).

Termenii configuraţiilor mixte se obţin cu uşurinţă după schema

$$\mathbf{L}' + \mathbf{l} = \mathbf{L}, \quad \mathbf{S}' + \mathbf{s} = \mathbf{S}, \tag{9.32}$$

unde $\mathbf{L}'$ şi $\mathbf{S}'$ se referă la configuraţia *iniţială*, iar $\mathbf{l}$ şi $\mathbf{s}$ la electronul ce se adaugă. Schema se aplică fiecărui termen al configuraţiei iniţiale cu $\mathbf{L}'$ şi $\mathbf{S}'$ daţi.



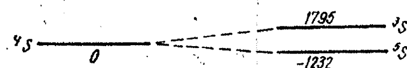


Fig. 9.3. — Comparaţie între poziţia termenilor configuraţiei $2p^33s$ O I şi termenii configuraţiei iniţiale $2p^3$ O II.

În cazul configuraţiei de tipul $nl^k\, n'l'$, drept configuraţie iniţială se ia configuraţia formată din k electroni echivalenţi nl.

Cel mai simplu este cazul frecvent întîlnit al configuraţiei de tipul $nl^k\, n's$, căreia i se adaugă un electron s. Din fiecare termen cu L dat aparţinînd configuraţiei nl^k cu un grad de multiplicitate $\varkappa'$, iau naştere doi termeni cu acelaşi L şi avînd gradele de multiplicitate $\varkappa' + 1$ şi $\varkappa' - 1$. Drept exemplu poate servi configuraţia excitată a atomului de oxigen $2p^33s$. Din termenii $^4S^\circ$, $^2D^\circ$ şi $^2P^\circ$ ai configuraţiei $2p^3$ (vezi tabela 9.5, p. 302) apar termenii $^5S^\circ$, $^3S^\circ$, $^3D^\circ$, $^1D^\circ$ şi respectiv, $^3P^\circ$, $^1P^\circ$, (L nu se schimbă, $S = S' \pm 1/2$, prin urmare $\varkappa = 2S + 1 = 2(S' \pm 1/2) + 1 = 2S' + 1 \pm 1 = \varkappa' \pm 1$).

Este esenţial faptul că aşezarea termenilor configuraţiei obţinute corespunde, de regulă, dispunerii termenilor configuraţiei iniţiale, termenii cu $\varkappa = \varkappa' + 1$ ($S = S' + 1/2$) fiind situaţi mai jos decît termenii cu $\varkappa = \varkappa' - 1$($S = S' - 1/2$), care rezultă din acelaşi termen iniţial. Termenul iniţial se indică în paranteză după simbolul configuraţiei iniţiale. Pentru configuraţia $2p^33s$ avem astfel următoarea notare completă :

$$\begin{cases} 2p^3(^4S^\circ)\, 3s\, ^5S^\circ \\ 2p^3(^4S^\circ)\, 3s\, ^3S^\circ \end{cases} \quad \begin{cases} 2p^3(^2D^\circ)\, 3s\, ^3S^\circ \\ 2p^3(^2D^\circ)\, 3s\, ^1D^\circ \end{cases} \quad \begin{cases} 2p^3(^2P^\circ) 3s\, ^3P^\circ \\ 2p^3(^2P^\circ) 3s\, ^1P^\circ \end{cases} \tag{9.33}$$

În figura 9.3 aşezarea termenilor configuraţiei $2p^3\, 3s$ a atomului neutru de oxigen (O I) este comparată cu aşezarea termenilor configuraţiei $2p^3$ aparţinînd ionului pozitiv de oxigen cu o singură sarcină (O II), care pot fi priviţi ca iniţiali. După cum se vede din figură, compararea dintre termenii rezultaţi O I şi termenii iniţiali O II are un sens fizic real. Lucrurile se explică prin faptul că interacţiunea electronilor echivalenţi $2p^3$ între ei şi care conduce la apariţia termenilor $^4S^\circ$, $^2D^\circ$ şi $^2P^\circ$ este mare în comparaţie

cu interacţiunea dintre aceşti electroni şi electronul $3s$, care conduce la apariţia termenilor $^5S^\circ$, $^3S^\circ$, $^3D^\circ$, $^1D^\circ$ şi $^3P^\circ$, $^1P^\circ$.

În cazul în care la configuraţia nl^k se adaugă un electron p, d şi f din fiecare termen cu L' dat, iau naştere respectiv triade, pentade şi heptade de termeni, arătaţi în tabela 9.8. Cu această ocazie, din termenul cu un grad de multiplicitate $\varkappa'$ rezultă termeni avînd multiplicităţile $\varkappa = \varkappa' + 1$ şi $\varkappa = \varkappa' - 1$, ceea ce dublează numărul termenilor (cu excepţia cazului $\varkappa' = 1$, $\varkappa = 2$, cînd din termeni de singleţi rezultă numai dubleţi).

Tabela 9.8

Termenii care iau naştere din termenii configuraţiei iniţiale cu valori date ale lui L′

Termenul iniţial / Electronul care se adaugă	S	P	D	F	G
p	P	SPD	PDF	DFG	FGH
d	D	PDF	$SPDFG$	$PDFGH$	$DFGHI$
f	F	DFG	$PDFGH$	$SPDFGHI$	$PDFGHIK$

Termenii care se obţin prin adăugarea a încă unui electron neechivalent $n''l''$ se găsesc cu uşurinţă prin aplicarea repetată a schemei (9.32) ; drept termen iniţial se ia termenul configuraţiei $nl^kn'l'$ şi se poate utiliza tabela 9.8. Termenii configuraţiei $nl^kn'l'\, n''l''$ obţinute pot fi găsiţi şi pe calea adăugării de electroni în ordine inversă. Este raţional să se adauge electroni, ţinînd seama de tăria legăturii lor, pentru a obţine o corespondenţă cu dispunerea reală a termenilor. De obicei în tabelele de nivele se indică termenul ce se obţine după adăugarea electronului cel mai puternic legat şi se indică imediat, după simbolul celui de-al doilea electron adăugat, termenul final.

Drept exemplu de adăugare a doi electroni la configuraţie formată din electroni echivalenţi pot servi termenii excitaţi Mn I, cu o configuraţie normală $3d^54s^2$. Cu ocazia excitării electronului $4s$ se obţine configuraţia $3d^54s4p$, ai cărei termeni cei mai profunzi rezultă din termenul $3d^5\, (^6S)\, 4s\, ^7S$ Mn. II. Obţinem astfel termenii $3d^54s\, (^7S)\, 4p\, ^8P^\circ$ şi $3d^54s\, (^7S)\, 4p\, ^6P^0$. Mai sus sînt situaţi termenii $3d^54s\, (^5S)\, 4p^6P^0$ şi $3d^54s\, (^5S)\, 4p^4P^0$, care rezultă din termenul $3d^5\, (^6S)\, 4s\, ^5S$ Mn II.

Dacă există o configuraţie mixtă formată din două grupe de electroni echivalenţi, termenii ei se determină după o schemă mai complicată :

$$\mathbf{L}' + \mathbf{L}'' = \mathbf{L}, \quad \mathbf{S}' + \mathbf{S}'' = \mathbf{S}, \tag{9.34}$$

unde $\mathbf{L}'$, $\mathbf{S}'$ şi $\mathbf{L}''$, $\mathbf{S}''$ se referă la termenii iniţiali ai acestor grupe. Drept exemplu poate servi configuraţia $3d^54p^2$ Mn I, pentru care termenul cel mai profund se obţine prin adăugarea la termenul cel mai profund ^6S ($L' = 0$, $S' = 5/2$), aparţinînd configuraţiei $3d^5$, a celui mai profund termen ^3P ($L'' = 1$, $S'' = 1$), aparţinînd configuraţiei $4p^2$. Astfel vom avea termenul ^8P ($L = L'' = 1$, $S = S' + S'' = 7/2$).

§ 9.5. DESPICAREA DE MULTIPLEŢI

Dependenţa energiei de numărul cuantic J în cazul unor L şi S daţi determină *despicarea de multipleţi*, al cărei caz particular îl constituie despicarea de dubleţi, discutată în capitolul 8 (vezi § 8.3). Vorbind despre despicarea de multipleţi, de multe ori se vorbeşte despre o structură fină, deşi o

asemenea situație este valabilă doar pentru atomii ușori; în cazul atomilor grei, despicarea este de ordinul sutelor și chiar al miilor de cm^{-1}. Motivul despicării de multipleți este același ca în cazul despicării de dubleți, și anume interacțiunea magnetică dintre momentele de spin și cele orbitale.

În cazul unui cuplaj normal, energia interacțiunii magnetice spin-orbită este proporțională cu produsul scalar al momentelor **L** și **S**; ea poate fi scrisă, în conformitate cu formulele generale (2.79) și (2.83), sub forma

$$E_{LSJ} = A(\mathbf{LS}) = \zeta(L, S)\,(\mathbf{LS}) = \zeta(L, S)\,\frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2} \qquad (9.35)$$

unde $\zeta(L, S) = A$ reprezintă *factorul despicării de multipleți*, care depinde de valorile lui L și S și determină valoarea absolută a despicării de multipleți.

Distanța dintre două nivele vecine avînd numerele cuantice J și $J+1$ este

$$E_{LSJ+1} - E_{LSJ} = \Delta E_{J,\,J+1} = \zeta(L, S)\,(J+1), \qquad (9.36)$$

adică proporțională cu numărul cuantic mai mare. Acest rezultat constituie *regula intervalelor*: *distanța dintre nivele vecine aparținînd unui termen de multipleți este proporțională cu numărul cuantic J mai mare.*

Drept exemple pot servi termenii de tripleți ^3P și ^3D (fig. 9.4). În conformitate cu regula intervalelor, distanța $^3P_2 - {}^3P_1$ este de două ori mai mare decît distanța $^3P_1 - {}^3P_0$, iar distanța $^3D_3 - {}^3D_2$ de o dată și jumătate ori mai mare decît distanța $^3D_2 - {}^3D_1$.

Respectarea regulii intervalelor constituie unul dintre criteriile de verificare a apropierii cuplajului existent de cel normal. De obicei, această regulă este satisfăcută destul de bine pentru termenii profunzi, mai ales pentru termenii profunzi aparținînd configurațiilor formate din electroni echivalenți. Deși regula intervalelor este aproximativă, ea ajută însă în mare măsură la analiza dispunerii nivelelor și la gruparea lor în termeni de multipleți *.

Lărgimea totală a termenului de multipleți, adică distanța dintre nivelele cu $J = L + S$ și cu $J = |L - S|$, este

$$\zeta(L, S)\,[(L + S) + (L + S - 1) + \ldots + (|L - S| + 1)],$$

ceea ce dă

$$\left.\begin{array}{l} \zeta(L, S)\,(2L + 1)S \text{ pentru } L \geqslant S, \\ \zeta(L, S)\,(2S + 1)\,L \text{ pentru } L \leqslant S. \end{array}\right\} \qquad (9.37)$$

Pentru termenii ^3P și ^3D obținem, în conformitate cu (9.37), lărgimea totală $3\zeta(^3P)$ și $5\zeta(^3D)$.

* Formulele care descriu despicarea de multipleți pot fi precizate dacă se ține seama de interacțiunile magnetice ale spinilor diverșilor electroni între ei [216]. Aceasta permite să se explice o serie de abateri de la regula intervalelor.

Factorii despicării de multipleți $\zeta(L, S)$ ai termenului care apare dintr-o configurație oarecare $n_1 l_1, n_2 l_2, \ldots, n_r l_r$ formată din r electroni pot fi exprimați cu ajutorul factorilor despicării de dubleți $\zeta_{n_i l_i}$ (vezi (8.14)), corespunzători diverșilor electroni care constituie configurația dată [13], [15]. În felul acesta, cunoscînd ζ_{nl}, putem găsi $\zeta(L, S)$ și, invers, pornindu-se

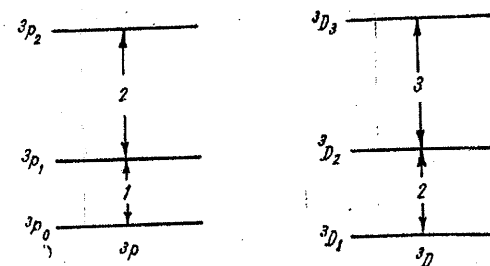


Fig. 9.4. — Regula intervalelor pentru termenii ^3P și ^3D.

de la valorile experimentale $\zeta(L, S)$, putem determina ζ_{nl} pentru diverși electroni.

O relație deosebit de simplă are loc între $\zeta(L, S)$ și ζ_{nl} pentru toți termenii de multiplicitate maximă aparținînd configurației formate din electroni echivalenți. În acest caz (pentru configurații de tipul nl^k, unde $k < 2l + 1$),

$$\zeta(L, S_{max}) = \frac{1}{2S_{max}}\,\zeta_{nl}. \qquad (9.38)$$

De exemplu, pentru configurațiile d^2, d^3 și d^4 (vezi tabela 9.5) se obține $\zeta = \frac{1}{2}\zeta_{nd}$ pentru termenii ^3PF ($S_{max} = 1$), $\zeta = \frac{1}{3}\zeta_{nd}$ pentru termenii ^4PF ($S_{max} = 3/2$) și, respectiv, $\zeta = \frac{1}{4}\zeta_{nd}$ pentru termenul ^5D($S_{max} = 2$).

Pentru configurații formate din electroni echivalenți există o relație generală foarte simplă pentru factorii de despicare a configurațiilor complementare nl^k și $nl^{k'}$ ($k + k' = 2(2l + 1)$; vezi § 9.3, p. 302), pentru care, așa cum am văzut mai înainte, se obține același ansamblu de termeni. Factorii de despicare $\zeta(L, S)$ pentru aceiași termeni ai acestor configurații se exprimă în același mod prin intermediul lui ζ_{nl}, numai că cu semne opuse.

Pentru configurația nl^k ($k < 2 + 1$, completarea păturii este mai mică decît pe jumătate), $\zeta(L, S)$ este, de regulă, pozitiv și de aceea în termenul de multipleți nivelele se situează cu atît mai sus, cu cît J este mai mare (vezi (9.36)); cel mai profund este nivelul avînd J minim. Asemenea termeni de multipleți poartă denumirea de termeni *normali*. Pentru configurația $nl^{k'}$

$(k' = 2(2l + 1) - k > 2l + 1$, completarea păturii depășește jumătatea), $\zeta(L, S)$ sînt opuși ca semn, adică, de regulă, sînt negativi, și de aceea în termenul de multipleți nivelele se situează cu atît mai sus, cu cît J este mai mic; cel mai profund este nivelul cu J maxim. Asemenea termeni de multipleți poartă denumirea de termeni *inversați*.

Formula (9.38) se referă la pături completate pînă la mai puțin de jumătate : în cazul păturilor a căror completare depășește jumătatea, avem, în conformitate cu regula generală, semnul minus. De aceea

$$\zeta(L, S_{max}) = -\frac{1}{2S_{max}}\zeta_{nl} \tag{9.39}$$

(configurația de tipul $nl^{k'}$, $k' > 2l + 1$).

Nivelul fundamental pentru configurațiile de tipul $nl^k (k < 2l + 1)$ este nivelul termenului celui mai profund cu un *J minim posibil*, iar pentru configurații de tipul $nl^{k'} (k' > 2l + 1)$ nivelul termenului celui mai profund cu un *J maxim posibil*. Această regulă, combinată cu regula lui Hund discutată în § 9.3 (p. 307), permite să se determine nivelul fundamental al atomilor tuturor elementelor pentru care are loc completarea păturilor p, d și f. După cum arată datele experimentale, nivelele fundamentale se găsesc, în toate cazurile cunoscute, în acord cu această regulă. De exemplu, în cazul V $(Z = 23)$, cu configurația normală $3d^3$ și cu termenul cel mai profund ^4F, nivelul fundamental este $^4F_{3/2}$ $(L = 3,\ S = 3/2,\ J = L - S = 3/2)$, iar la Co $(Z = 27)$, cu configurația complementară $3d^7$ și cu același termen profund ^4F, nivelul fundamental este $^4F_{9/2}$ $(L = 3,\ S = 3/2,\ J = L + S = 9/2)$. În primul caz, pătura $3d$ este completată pînă la mai puțin de jumătate, în cel de-al doilea caz mai mult decît pe jumătate.

Menționăm că pentru pătura nl^k (unde $k = 2l + 1$), completată exact pînă la jumătate și complementară față de ea însăși, $\zeta(L, S) = -\zeta(L, S)$, adică $\zeta(L, S) = 0$, și, prin urmare, termenii nu trebuie să se despice. Acest rezultat este numai aproximativ, ca și întreaga tratare a interacțiunii spin-orbită. În realitate despicarea are loc, însă, de regulă, este mică, mult mai mică decît despicarea termenilor corespunzători păturilor nl^k unde $k \neq 2l + 1$.

Pentru termenii configurațiilor mixte discutate în paragraful precedent, putem să determinăm, o dată cu găsirea lor după schema (9.34), și factorii de despicare $\zeta(L, S)$ cu ajutorul factorilor de despicare $\zeta(L', S')$ și $\zeta(L'', S'')$ pentru termenii inițiali (în cazul particular cînd (9.34) se reduce la (9.32) cu ajutorul lui $\zeta(L', S')$ pentru termenul inițial și a lui ζ_{nl} pentru electronul ce se adaugă). Formula corespunzătoare a fost dedusă de către Goudsmit și Humphreys [215]; vezi și [15].

§ 9.6. MULTIPLEȚII ÎN SPECTRE

Cu ocazia tranzițiilor dintre nivelele a doi termeni de multipleți apare un ansamblu de linii, un multiplet. Amplasarea liniilor în cadrul unui multiplet și distribuția intensităților lor sînt, de multe ori, atît de caracteristice încît multipleții se remarcă dintr-o dată în spectru. Cu ocazia tranzițiilor

dintre nivelele *termenilor de dubleți* apar *dubleții*, cu ocazia tranzițiilor dintre nivelele *termenilor de tripleți* apar *tripleții* ș.a.m.d. Numărul total al liniilor dintr-un multiplet nu coincide, în general, cu gradul de multiplicitate și, de regulă, este mai mare; este drept că într-o serie de cazuri numărul liniilor celor mai intense coincide cu gradul de multiplicitate. Însăși denumirea de dublet, triplet ș.a.m.d. este legată în primul rînd de valoarea $\varkappa = 2S + 1$ a termenilor ce se combină și nu de numărul liniilor dintr-un multiplet. În afară de multipleții care satisfac regula de selecție $\Delta S = 0$ (vezi (9.24)), sînt posibili *multipleții de intercombinație* (cu nerespectarea regulii de mai sus), de exemplu cazurile de combinare a termenilor de dubleți cu cei de cvadrupleți, a termenilor de tripleți cu cei de cvintupleți ș.a.m.d.

Așa cum s-a arătat în § 9.2 (p. 298), în cazul unui număr impar de electroni se obține o multiplicitate pară și valori întregi ale lui J, iar în cazul unui număr par de electroni o multiplicitate impară și valori semiîntregi ale lui J. Pentru atomii elementelor constitutive din sistemul periodic, numărul impar de electroni alternează cu cel par; de aceea pentru elementele consecutive alternează multiplicitatea pară cu cea impară. Pentru un element dat, numărul impar de electroni alternează cu cel par la ionizări consecutive ale atomului, cînd se desprinde primul electron, al doilea ș.a.m.d.; de aceea pentru ionii consecutivi ai aceluiași element se observă de asemenea o alternare între multiplicitatea pară și cea impară. Prin urmare, are loc *o alternare între multiplicitatea pară și cea impară cu ocazia trecerii de la un element la cel următor, iar pentru un element dat, o dată cu ionizările consecutive.* Aceasta constituie regula importantă de *alternare a multiplicității.* De alternarea multiplicității este legată și *alternarea valorilor întregi și semiîntregi ale lui J*: în cazul unei multiplicități pare valorile lui J sînt totdeauna întregi, iar în cazul unei multiplicități impare, sînt totdeauna semiîntregi *.

Drept exemplu al legii de alternare a multiplicității pot servi valorile multiplicităților observate la termenii atomilor și ionilor (cu una și două sarcini) ai elementelor consecutive din perioada a patra, arătate în tabela 9.9. Pentru majoritatea atomilor și ionilor se observă termeni cu multiplicitate diferită, pară sau impară. Cu caractere grase este indicată multiplicitatea maximă pentru termenii configurației normale; ultima este indicată dedesubtul valorii multiplicității. În paranteze sînt trecute valorile multiplicității termenilor care, deși în principiu sînt posibili, în realitate nu au fost observați.

În tabelă se observă cît se poate de clar alternarea multiplicităților. În același timp se observă cît se poate de bine variația multiplicității maxime în funcție de numărul electronilor exteriori și asemănarea dintre valorile multiplicităților pentru atomii și ionii izoelectronici. Multiplicitatea maximă crește la început, o dată cu creșterea numărului electronilor exteriori, fiind egală cu acest număr mărit cu unitatea (vezi (9.8)). După completarea păturii $3d$ pe jumătate, adică după completarea ei cu cinci electroni, ea începe

* Trebuie subliniat că alternarea valorilor întregi și semiîntregi ale lui J are loc și în cazurile cînd cuplajul existent diferă de cel normal și cînd numărul cuantic S își pierde sensul.

Tabela 9.9

Alternarea multiplicităţilor pentru elementele consecutive ale sistemului periodic

19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
K I 2	CA I 1 3	Sc I 2 4	Ti I 1 3 5	V I 2 4 6	Cr I 1 3 5 7	Mn I 2 4 6 8	Fe I 1 3 5 7	Co I 2 4 6	Ni I 1 3 5	Cu I 2 4	Zn I 1 3	Ga I 2 4	Ge I 1 3	As I 2 4	Se I 1 3 5	Br I 2 4
$4s$	$4s^2$	$3d4s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s$	$3d^{10}4s^2$	$4s^24p$	$4s^24p^2$	$4s^24p^3$	$4s^24p^4$	$4s^24p^5$
	CaII 2	Sc II 1 3	Ti II 2 4	V II 1 3 5	Cr II 2 4 6	Mn II 1 3 5 7	Fe II 2 4 6 8	Co II 1 3 5 (7)	Ni II 2 4 (6)	Cu II 1 3 (5)	Zn II 2 4	Ga II 1 3	Ge II 2 4	As II 1 3	Se II 2 4	Br II 1 3 5
	$4s$	$3d4s$	$3d^24s$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^54s$	$3d^64s$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$	$3d^{10}4s$	$4s^2$	$4s^24p$	$4s^24p^2$	$4s^24p^3$	$4s^24p^4$
		Sc III 2	Ti III 1 3	V III 2 4	Cr III 1 3 5	Mn III (2) 4 6	Fe III 1 3 5 7	Co III 2 4 6 (8)	Ni III 1 3 5 (7)	Cu III 2 4 (6)	Zn III 1 3 5	Ga III 2 (4)	Ge III 1 3	As III 2 (4)	Se III 1 3	Br III 2 4
		$3d$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$	$4s$	$4s^2$	$4s^24p$	$4s^24p^2$	$4s^24p^3$

să descrească, deoarece în cazul păturii d, completate mai mult de jumătate, adică pentru configuraţia $d^{k'}$ ($k' > 2l + 1 = 5$), multiplicitatea maximă este aceeaşi ca pentru configuraţia $d^{10-k'}$ (vezi § 9.3, p. 307). Multiplicitatea maximă observată, egală cu 8, se obţine la adăugarea la termenul cel mai profund ^6S al configuraţiei $3d^5$ a doi electroni neechivalenţi (de exemplu $4s$ şi $4p$).

Termenii de octupleţi ($\varkappa = 8$) se observă în cazul Mn I. Aceştia sînt termenii $3d^54s(^7S)nd\,^8D$ şi $3d^54s(^7S)nf\,^8F^0$, care se obţin cu ocazia adăugării electronului nl la termenul $3d^54s\,^7S$ M II (vezi § 9.4, p. 309).

Pentru atomul neutru şi pentru ionii izoelectronici cu el se obţin de cele mai multe ori exact aceleaşi valori ale multiplicităţii; numai în anumite cazuri, pentru ioni nu au fost observaţi termeni cu multiplicitate maximă sau minimă.

Să analizăm mai în amănunt caracteristicile multipleţilor. Acestea se determină în primul rînd prin valorile L şi S ale termenilor ce se combină, cum şi prin regulile de selecţie $\Delta J = 0, \pm 1$ pentru numărul cuantic J. Se constată că, în cazul respectării regulilor (9.24) şi (9.25), pentru S şi L sînt posibile două tipuri de multipleţi:

multipleţi de tipul $^{\varkappa}L \to {}^{\varkappa}L$, adică tranziţii între nivelele a doi termeni de multiplicitate $\varkappa$ avînd aceleaşi valori ale lui L, de exemplu $^2P - {}^2P$, $^3F - {}^3F$ ş.a.m.d.;

multipleţi de tipul $^{\varkappa}L \to {}^{\varkappa}(L-1)$, adică tranziţii între nivelele a doi termeni de multiplicitate $\varkappa$ avînd valori ale lui L ce se deosebesc cu unitatea, de exemplu $^2D - {}^2P$, $^5F - {}^5D$, $^3G - {}^3F$ ş. a. m. d.

În conformitate cu regulile de selecţie pentru J, în cazul multipleţilor de tipul $L \to L$ se obţin două genuri de tranziţii: tranziţii $J \to J$ (linii principale), al căror număr este $2S + 1$ sau $2L + 1$ (pentru $L \geqslant S$ şi pentru $L \leqslant S$), şi tranziţii $J \to J - 1$ şi $J - 1 \to J$ (sateliţi), al căror număr este cu o unitate mai mic. Numărul total al liniilor de multiplet este

$$6S + 1 \text{ pentru } L \geqslant S, \quad 6L + 1 \text{ pentru } L \leqslant S. \tag{9.40}$$

În tabela 9.10 sînt arătate datele pentru un multiplet caracteristic de tipul $L \to L$ ce se obţine în cazul Fe I cu ocazia combinării termenilor $3d^64s4p\,^5D^0$ şi $3d^64s^2\,^5D$. Valorile lungimilor de undă (scrise cursiv) şi ale numerelor de undă (caractere drepte) sînt aşezate sub forma unei scheme dreptunghiulare. Diferenţele dintre numerele de undă din două linii şi două coloane (numerele din paranteze) dau intervalele dintre nivelele termenilor ce se combină. În paranteze pătrate sînt indicate intensităţile relative ale liniilor (compararea acestor date cu valorile teoretice se va face mai departe, vezi p. 320). În conformitate cu (9.40), numărul total al liniilor este 13*. Raportul intervalelor dintre nivele pentru termenii ce se combină este 1,09 : 2,15 : 3,07 : 3,67 şi 0,92 : 1,88 : 2,95 : 4,25, ceea ce corespunde aproximativ raportului teoretic 1 : 2 : 3 : 4, care rezultă din (9.36) şi pledează în favoarea valabilităţii aproximative a ipotezei privind existenţa cuplajului normal.

* De fapt 12, deoarece intensitatea liniei $^5D_0 - {}^5D_0^0$ este nulă.

Tabela 9.10

Multipletul caracteristic de tipul $L \to L$

Nivelele ce se combină		$3d^6\,4s^2\,^5D$ Fe I								
		$J=0$		$J=1$		$J=2$		$J=3$		$J=4$
$3d^6\,4s\,4p\,^5D^\circ$ Fe I	$J=0$			3 895,658 25 662,36 [15]						
				(71,10)						
	$J=1$	3 920,260 25 501,32 [14]	(89,94)	3 906,482 25 591,26 [5,4]	(184,13)	3 878,575 25 775,39 [25]				
				(139,69)		(139,69)				
	$J=2$			3 927,922 24 451,57 [20]	(184,13)	3 899,709 25 636,70 [20]	(288,08)	3 856,373 25 923,78 [32]		
						(199,52)		(199,52)		
	$J=3$					3 930,299 25 436,18 [22]	(288,08)	3 886,284 25 724,26 [46]	(415,94)	3 824,444 26 140,20 [25]
								(240,20)		(240,19)
	$J=4$							3 922,914 25 484,06 [17]	(415,95)	3 859,913 25 900,01 [100]

În paranteze pătrate sînt trecute intensitățile relative ale liniilor după King [228].
În paranteze rotunde sînt trecute diferențele dintre numerele de undă ale liniilor vecine.

Pentru multipleții de tipul $L \to L - 1$, se obțin, în conformitate cu regulile de selecție, trei feluri de tranziții $J \to J - 1$, $J \to J$ și $J \to J + 1$. Pentru tranziții $J \to J - 1$ variația lui J este aceeași ca și variația lui L, și anume -1 (linii principale); pentru tranzițiile $J \to J$ variația este nulă (sateliți de ordinul unu) și pentru tranziții $J \to J + 1$ variația este de $+1$, adică variația lui J este opusă variației lui L (sateliți de ordinul doi). Numărul liniilor principale este egal cu $2S + 1$ pentru $L \geqslant S + 1$, $2S$ pentru $L = S + 1/2$ și $2L - 1$ pentru $L \leqslant S$, numărul sateliților de ordinul unu este egal cu $2S$ pentru $L \geqslant S$ și $2L - 1$ pentru $L \leqslant S$, numărul sateliților de ordinul doi este $2S - 1$ pentru $L > S$ și $2L - 1$ pentru $L \leqslant S$. Numărul total al liniilor din multiplet este

$$\left.\begin{array}{ll} 6S & \text{pentru } L \geqslant S + 1, \\ 6S - 1 & \text{pentru } L = S + \dfrac{1}{2}, \\ 6L - 3 & \text{pentru } L \leqslant S. \end{array}\right\} \qquad (9.41)$$

În tabela 9.11 sînt trecute datele multipletului caracteristic de tipul $L \to L - 1$, care se obține pentru Fe I cu ocazia combinării termenilor $3d^6 4s 4p\,^5F^0$ și $3d^6 4s^2\,^5D$. Structura tabelei este aceeași ca a tabelei 9.10. Spre deosebire însă de cazul multipleților de tipul $L \to L$, care dau schema tranzițiilor simetrică față de diagonală, în cazul multipleților de tipul $L \to L - 1$ se obține o schemă asimetrică. În conformitate cu (9.41), numărul total al liniilor este 12. Regula intervalelor este aproximativ respectată: pentru termenul $^5F^\circ$ se obține raportul 1,88 : 2,91 : 4,03 : 5,18 în loc de 2 : 3 : 4 : 5; datele pentru termenul ^5D au fost deja prezentate mai înainte.

Schemele tranzițiilor și așezarea liniilor pentru ambele cazuri sînt arătate în figura 9.5. Înălțimile liniilor dau intensitățile corespunzătoare.

Pentru cele două tipuri de multipleți corespunzătoare respectării regulilor de selecție (9.24) pentru S și (9.25) pentru L, se obțin intensități relative bine determinate ale liniilor multipletului (corespunzătoare diverselor tranziții între nivelele termenilor ce se combină), valabile pentru cazul cuplajului normal [14], [15]. Cu această ocazie se presupune că populațiile nivelelor inițiale sînt în același raport ca ponderile lor statistice, adică pentru toate nivelele termenului de multipleți inițial condițiile de excitare sînt aceleași.

Formulele pentru intensitățile relative sînt de forma: tranziții $L \leftrightarrow L$

$$\left.\begin{array}{l} I_{J,J-1} = \dfrac{P(J)\,Q(J-1)}{J}; \quad I_{J,J} = (2J+1)\,\dfrac{[R(J)]^2}{J(J+1)}; \\ I_{J,J+1} = \dfrac{P(J+1)\,Q(J)}{J+1}, \end{array}\right\} \qquad (9.42)$$

tranziții $L \leftrightarrow L - 1$

$$\left.\begin{array}{l} I_{J,J-1} = \dfrac{P(J)\,P(J-1)}{J}; \quad I_{J,J} = (2J+1)\,\dfrac{R(J)\,Q(J)}{J(J+1)}; \\ I_{J,J+1} = \dfrac{Q(J+1)\,Q(J)}{J+1}, \end{array}\right\} \qquad (9.43)$$

Tabela 9.11

Multipletul caracteristic de tipul $L \to L-1$

Nivelele ce se combină		$3d^5\,4s^2\,{}^5D$ Fe I								
		$J=0$		$J=1$		$J=2$		$J=3$		$J=4$
$3d^6\,4s4p^5\,F^0$ Fe I	$J=1$	3 745,901 22 688,29 [21]	(89,94)	3 733,319 26 778,23 [17]	(184,12)	3 707,824 26 962,35 [2,5]				
				(106,77)		(106,76)				
	$J=2$			3 748,264 26 671,46 [36]	(184,13)	3 722,564 26 855,59 [23]	(288,09)	3 683,054 27 143,68 [1,7]		
						(164,88)		(164,91)		
	$J=3$					3 745,561 26 690,71 [64]	(288,06)	3 705,567 26 978,77 [21]	(415,94)	3 649,304 27 394,71 [0,5]
								(227,87)		(227,88)
	$J=4$							3 737,133 26 750,90 [85]	(415,93)	3 679,915 27 166,83 [12]
										(292,26)
	$J=5$									3 719,935 26 874,57 [100]

În paranteze pătrate sînt trecute intensitățile relative ale liniilor după King [228].
În paranteze rotunde sînt trecute diferențele dintre numerele de undă ale liniilor vecine.

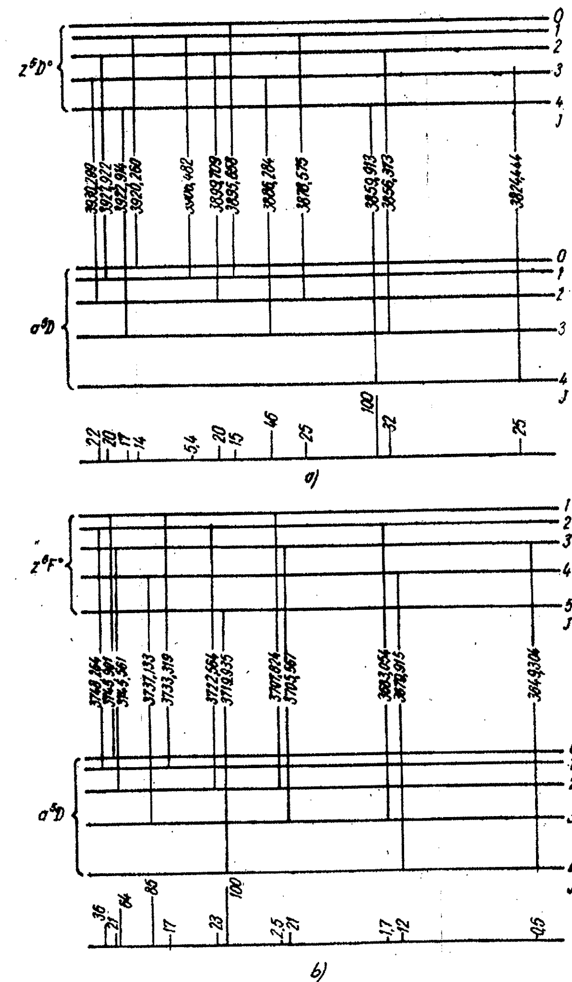


Fig. 9.5. — Schemele tranzițiilor și așezarea liniilor în cazul multipleților: *a* — tranziția $3d^6\,4s\,4p^5\,D^0 - 3d^6\,4s^2\,{}^5D$ pentru Fe I; *b* — tranziția $3d^6\,4s\,4p^5\,F^0 - 3d^6\,4s^2\,{}^5D$ pentru Fe I.

unde s-au introdus notațiile

$$\begin{aligned} P(J) &= (J+L+S+1)(J+L-S) = [(J+L+1)(J+L)-S(S+1)],\\ Q(J) &= (J-L+S+1)(L+S-J) = [S(S+1)-(J-L+1)(J-L)],\\ R(J) &= [J(J+1)+L(L+1)-S(S+1)]. \end{aligned} \tag{9.44}$$

În tabela 9.12 sînt trecute valorile intensităţilor relative ale liniilor multipleţilor pentru tranziţiile dintre termenii cu multiplicităţi cuprinse între 2 şi 5 avînd valori al lui L cuprinse între 0 şi 4. Cea mai intensă este totdeauna linia corespunzătoare tranziţiei dintre nivelele cu valorile lui J maxime posibile, intensitatea acesteia fiind luată drept 100. Distribuţia intensităţilor în multipleţi de tipul $L \leftrightarrow L$ şi în multipleţi de tipul $L \leftrightarrow L - 1$ este diferită.

În cazul multipleţilor de tipul $L \leftrightarrow L$, cele mai intense sînt liniile principale (tranziţiile „diagonale" $J \rightarrow J$), iar sateliţii sînt mai slabi; intensităţile liniilor aşezate simetric (în schema tranziţiilor) $J \rightarrow J - 1$ şi $J - 1 \rightarrow J$ sînt aceleaşi. Distribuţia intensităţilor se constată a fi simetrică. În cazul multipleţilor de tipul $L \rightarrow L - 1$, intensităţile descresc de la linii principale la sateliţii de ordinul unu şi apoi la sateliţii de ordinul doi (tranziţiile $J \rightarrow J - 1$, $J \rightarrow J$ şi $J \rightarrow J + 1$). Distribuţia intensităţilor este asimetrică.

Regula generală constă în aceea că liniile sînt cu atît mai intense, cu cît variaţia lui ΔJ diferă mai puţin de variaţia lui ΔL; cele mai intense sînt liniile pentru care $\Delta J = \Delta L$ (liniile principale), cele mai slabe (în cazul $L \leftrightarrow L - 1$) sînt sateliţii de ordinul doi, pentru care $\Delta J = +1$ pentru $\Delta L = -1$.

Pentru liniile principale şi pentru sateliţi, dependenţa intensităţii de J este diferită. Pentru liniile principale, intensitatea descreşte o dată cu micşorarea lui J; pentru sateliţi, ea este **maximă** pentru valori intermediare ale lui J. Pentru $L < S$ la multipleţii de tipul $L \leftrightarrow L$ pentru liniile principale se obţine un minim de intensitate pentru valori intermediare ale lui J, iar pentru multipleţii de tipul $L \leftrightarrow L - 1$ pentru sateliţii de ordinul doi se observă un maxim de intensitate pentru valorile minime ale lui J.

Pentru multipleţii consideraţi Fe I, intensităţile observate corespund în general distribuţiei teoretice date în tabela 9.12, deşi există anumite abateri. Atît respectarea regulii intervalelor, cît şi existenţa unei distribuţii a intensităţilor în acord cu teoria pot servi drept criteriu de apreciere a apropierii cuplajului existent de cuplajul normal.

În analiza problemei privind intensităţile multipleţilor, un rol important îl joacă *regula sumelor intensităţilor*. În conformitate cu această regulă, *suma intensităţilor pentru tranziţii de pe un nivel dat al unui termen pe diversele nivele ale unui alt termen este proporţională cu ponderea statistică a acestui nivel.*

De exemplu, pentru cvartetul $^4D - {}^4P$, sumele intensităţilor tranziţiilor de pe nivelele termenului ^4D cu $J = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ sînt 25, 50, 75 şi 100, adică sînt în acelaşi raport ca numerele 2 : 4 : 6 : 8, iar sumele intensităţilor tranziţiilor de pe nivelele termenului ^4P cu $J = 1/2, 3/2, 5/2$ sînt 41,6, 83,4 şi 125, adică se raportează ca 2 : 4 : 6. Dacă termenii ce se combină corespund destul de bine cazului cuplajului normal, regula sumelor pentru intensităţi este aplicabilă şi multipleţilor ce se obţin în cazul nerespectării regulilor de selecţie pentru S şi L, adică pentru multipleţii de intercombinare şi pentru multipleţii cu $\Delta L > 1$.

Tabela 9.12

Intensităţile relative ale liniilor multipleţilor

Dubleţi ($S = 1/2$)

$^2P - {}^2P$	1/2	3/2	J
	40,0	20,0	1/2
	20,0	100	3/2

J	1/2	$^2P - {}^2S$
1/2	50,0	
3/2	100	

$^2D - {}^2D$	3/2	5/2	J
	64,3	7,2	3/2
	7,2	100	5/2

J	1/2	3/2	$^2D - {}^2P$
3/2	55,6	11,1	
5/2		100	

$^2F - {}^2F$	5/2	7/2	J
	74,1	3,7	5/2
	3,7	100	7/2

J	3/2	5/2	$^2F - {}^2D$
5/2	70,0	5,0	
7/2		100	

$^2G - {}^2G$	7/2	9/2	J
	79,5	2,3	7/2
	2,3	100	9/2

J	5/2	7/2	$^2G - {}^2F$
7/2	77,1	2,9	
9/2		100	

Tripleţi ($S = 1$)

$^3P - {}^2P$	0	1	2	J
	0	26,7		0
	26,7	20,0	33,3	1
		33,3	100	2

J	1	$^3P - {}^3S$
0	20,0	
1	60,0	
2	100	

$^3D - {}^3D$	1	2	3	J
	36,2	12,1		1
	12,1	55,8	12,5	2
		12,5	100	3

J	0	1	2	$^3D - {}^3P$
1	23,8	17,9	1,2	
2		53,6	17,9	
3			100	

$^3F - {}^3F$	2	3	4	J
	52,6	6,6		2
	6,6	69,6	6,7	3
		6,7	100	4

J	1	2	3	$^3F - {}^3D$
2	46,7	8,8	0,2	
3		69,1	8,8	
4			100	

$^3G - {}^3G$	3	4	5	J
	62,1	4,1		3
	4,1	76,9	2,9	4
		2,9	100	5

J	2	3	4	$^3G - {}^3F$
3	58,4	5,1	0,1	
4		76,7	5,1	
5			100	

Tabela 9.12 (continuare)

cvadrupleți ($S = 3/2$)

$^4P - {}^4P$

J \ J'	1/2	3/2	5/2
1/2	7,9	39,7	
3/2	39,7	12,7	42,9
5/2		42,9	100

$^4P - {}^4S$

J \ J'	3/2
1/2	33,3
3/2	66,7
5/2	100

$^4D - {}^4D$

J \ J'	1/2	3/2	5/2	7/2
1/2	14,5	14,5		
3/2	14,5	23,3	20,4	
5/2		20,4	50,4	16,6
7/2			16,6	100

$^4D - {}^4P$

J \ J'	1/2	3/2	5/2
1/2	20,8	4,2	
3/2	20,8	26,7	2,5
5/2		52,5	22,5
7/2			100

$^4F - {}^4F$

J \ J'	3/2	5/2	7/2	9/2
3/2	34,9	8,7		
5/2	8,7	45,0	11,7	
7/2		11,7	66,5	9,1
9/2			9,1	100

$^4F - {}^4D$

J \ J'	1/2	3/2	5/2	7/2
3/2	28,8	11,2	0,8	
5/2		44,8	14,6	0,6
7/2			68,6	11,4
9/2				100

$^4G - {}^4G$

J \ J'	5/2	7/2	9/2	11/2
5/2	47,2	5,7		
7/2	5,7	57,3	7,5	
9/2		7,5	74,8	5,8
11/2			5,8	100

$^4G - {}^4F$

J \ J'	3/2	5/2	7/2	9/2
5/2	42,9	6,9	0,3	
7/2		57,4	9,1	0,2
9/2			76,4	6,9
11/2				100

Cvintupleți ($S = 2$)

$^5P - {}^5P$

J \ J'	1	2	3
1	16,7	48,2	
2	48,2	8,9	50,0
3		50,0	100

$^5P - {}^5S$

J \ J'	2
1	42,9
2	71,4
3	100

$^5D - {}^5D$

J \ J'	0	1	2	3	4
0	0	13,3			
1	13,3	3,3	23,3		
2		23,3	16,7	26,7	
3			26,7	46,7	20,0
4				20,0	100

$^5D - {}^5P$

J \ J'	1	2	3
0	11,1		
1	25,0	8,3	
2	19,4	32,4	3,7
3		51,9	25,9
4			100

$^5F - {}^5F$

J \ J'	1	2	3	4	5
1	20,2	10,1			
2	10,1	25,3	15,2		
3		15,2	39,8	15,8	
4			15,8	64,0	11,1
5				11,1	100

$^5F - {}^5D$

J \ J'	0	1	2	3	4
1	12,7	12,7	1,8		
2		25,5	18,2	1,8	
3			43,6	19,1	0,9
4				68,2	13,6
5					100

$^5G - {}^5G$

J \ J'	2	3	4	5	6
2	34,3	6,9			
3	6,9	40,6	10,2		
4		10,2	53,6	10,4	
5			10,4	73,1	7,1
6				7,1	100

$^5G - {}^5F$

J \ J'	1	2	3	4	5
2	29,7	8,2	0,5		
3		41,2	12,0	0,6	
4			56,7	12,2	0,3
5				76,2	8,5
6					100

În cazurile cele mai simple, regula sumelor intensităților este suficientă pentru a determina perfect intensitățile relative ale diverselor linii. Aceasta are loc în particular pentru tranzițiile dintre termenii de dubleți, așa cum a fost arătat în capitolul 6, utilizînd exemplul tranzițiilor $^2P - {}^2D$ și $^2D - {}^2F$ (vezi p. 224).

Pentru cazul trivial al tranzițiilor $^{\varkappa}P - {}^{\varkappa}S$, cînd se obțin trei linii (pentru $\varkappa = 2$), intensitățile lor sînt în același raport ca și ponderile celor trei nivele ale termenului P.

Pentru prima oară, regula sumelor a fost stabilită pe cale empirică de către Burger și colab. [13]. Ea poate fi dedusă cu ajutorul mecanicii cuantice. Menționăm că această regulă se obține automat din formulele scrise pentru intensitățile relative ale liniilor multipleților de tipul $L \leftrightarrow L$ și $L \leftrightarrow L - 1$.

Regulile sumelor se obțin și într-o serie de alte cazuri, de exemplu în cazul cuplajului (j, j). Importanța lor deosebită este condiționată de faptul că aceste reguli pot fi formulate într-o formă care nu depinde de tipul de cuplaj dacă se consideră tranzițiile între două grupuri de nivele. Suma intensităților liniilor care apar cu ocazia tranzițiilor de pe un nivel dat al unui grup pe diversele nivele din cel de-al doilea grup este proporțională cu ponderea statistică a acestui nivel [14]. În cazul despicării liniilor spectrale în cîmp magnetic (vezi cap. 14, p. 450), regula sumelor pentru intensități este de asemenea valabilă.

§ 9.7. CAZUL CUPLAJULUI (j, j)

În cazul cuplajului (j, j), nivelele se grupează după valorile numerelor cuantice j_i ale diverșilor electroni, care determină valorile momentelor cinetice $\mathbf{j}_i$ ale acestor electroni în baza formulei (9.7).

Vom analiza cazul cel mai simplu a doi electroni. În conformitate cu (9.6), compunerea momentelor se face după schema

$$\mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_1 = \mathbf{j}_1, \quad \mathbf{l}_2 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{j}_2, \quad \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = \mathbf{J}. \tag{9.45}$$

Numărul cuantic J ia valorile

$$J = j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 - 1, \ldots, \quad |j_1 - j_2|. \tag{9.46}$$

Nivelele corespunzătoare se notează cu ajutorul simbolului $(j_1, j_2)_J$ care arată valoarea lui j prin indicele din dreapta jos. În felul acesta, $(5/2, 3/2)_4$ înseamnă nivelul $j_1 = 5/2$, $j_2 = 3/2$ și $J = 4$.

În exemplul de mai sus, în afară de valoarea 4 (ceea ce corespunde în baza reprezentărilor intuitive orientării paralele dintre $\mathbf{j}_1$ și $\mathbf{j}_2$), J poate lua și valorile 3, 2 și 1. Obținem nivelele

$$\left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_4, \quad \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_3, \quad \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_2, \quad \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_1. \tag{9.47}$$

În § 9.1 (vezi fig. 9.1) a fost dat un exemplu de nivele ale configurației dp pentru un cuplaj (j, j). În afara nivelelor de tipul $(5/2, 3/2)_J$, se obțin, în conformitate cu valorile $j_1 = 5/2, 3/2$ ($l_1 = 2$, $s_1 = 1/2$) și $j_2 = 3/2, 1/2$ ($l_2 = 1$, $s_2 = 1/2$), nivelele de tipul $(5/2, 1/2)_J$, $(3/2, 3/2)_J$ și $(3/2, 1/2)_J$.

Pentru configurații formate din doi electroni echivalenți, legea de compunere (9.46) rămîne valabilă pentru $j_1 \neq j_2$, iar pentru $j_1 = j_2 = j$ numărul nivelelor se reduce și rămîn doar valorile pare ale lui J.

Pentru a ne convinge de aceasta este suficient să întocmim o tabelă de valori posibile $m_J = m_{j_1} + m_{j_2}$, urmînd schema folosită în tabela 2.2 (p. 61). De exemplu, pentru $j_1 = j_2 = 3/2$, obținem

m_{j_2} \ m_{j_1}	3/2	1/2	−1/2	−3/2
3/2	(3)	2	1	0
1/2	2	(1)	0	−1
−1/2	1	0	(−1)	−2
−3/2	0	−1	−2	(−3)
ansambluri			(0)	(2)

(9.48)

Valorile diagonale ale lui m_J se exclud în virtutea principiului lui Pauli. Stările corespunzătoare valorilor lui m_J așezate simetric față de diagonală se consideră o singură dată (vezi § 9.3, p. 304) și rămîn ansamblurile (0) și (2) corespunzătoare valorilor pare ale lui J.

În cazul configurației p^2, formată din doi electroni p echivalenți, obținem cinci nivele ($l_1 = l_2 = 1$, $s_1 = s_2 = 1/2$, $j_1 = j_2 = 3/2$, $1/2$) :

$$\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)_2 \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_2 \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_0 \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_0. \qquad (9.49)$$

Numărul nivelelor și valorile corespunzătoare ale lui J sînt aceleași ca în cazul cuplajului normal, cînd configurației p^2 îi corespund (vezi tabela 9.4) nivelele $^1S_0$, $^1D_2$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$.

În cazul cuplajului (j, j), grupurile de nivele (j_1, j_2) sînt așezate, de regulă cu atît mai profund, cu cît valorile lui j_1 și j_2 sînt mai mici. Acest fapt este bine ilustrat prin exemplul nivelelor configurației $6d\ 7p$ Th III (partea din dreapta a fig. 9.1).

Pentru cuplajul (j, j) se obțin, ca o completare la regulile de selecție generale pentru tranzițiile dintre nivele cu aceeași paritate și cu paritate diferită (vezi (4.153) și (4.154)) și la regulile de selecție pentru numărul cuantic J (vezi (4.156) și (4.158)), regulile de selecție aproximative pentru numerele cuantice j_1 și j_2. În cazul radiației de dipol, aceste reguli de selecție sînt de forma

$$\Delta j_1 = 0, \ \pm 1, \quad \Delta j_2 = 0$$

sau (9.50)

$$\Delta j_1 = 0, \quad \Delta j_2 = 0, \ \pm 1.$$

Cu ocazia tranzițiilor între grupul de nivele cu j_1', j_2' dați ($J' = j_1' + j_2'$, $j_1' + j_2' - 1, \ldots, |j_1' - j_2'|$) și grupul de nivele cu j_1'', j_2'' dați ($J'' = j_1'' + j_2''$, $j_1'' + j_2'' - 1, \ldots, |j_1'' - j_2''|$), se obține un ansamblu de linii analog multipletului din cazul cuplajului normal. Dispunerea acestor linii poate fi calculată, iar mărimea despicărilor depinde de interacțiunile electrostatice

dintre electroni [14]*. Intensitățile relative se determină cu ajutorul unor formule analoge cu (9.42) — (9.44), unde L și S trebuie înlocuiți prin j_1 și j_2 (j_2 nu se schimbă, ca și S, iar j_1 respectă regula de selecție $\Delta j_1 = 0, \ \pm 1$, ca și L).

Un caz analog cu cel al cuplajului (j, j) pentru doi electroni este cazul cuplajului (J, j), care se obține atunci cînd se adaugă la o configurație formată din electroni în interacțiune puternică un electron slab legat, care interacționează cu configurația în cauză după schema

$$\mathbf{J}' + \mathbf{j} = \mathbf{J}. \qquad (9.51)$$

Dacă electronul care se adaugă este un electron s pentru care $j = 1/2$, atunci

$$J = J' \pm 1/2 \qquad (9.52)$$

și fiecare nivel al configurației inițiale se despică în două.

O analiză mai amănunțită a cuplajului (j, j) și a altor tipuri de cuplaj diferite de cel normal se va face în capitolele următoare cu ocazia analizei unor spectre concrete.

* Care se iau în considerare în a doua aproximație; vezi mai înainte, § 9.1, p. 291.

10

Spectrele atomilor cu doi electroni exteriori S

§ 10.1. CARACTERIZAREA GENERALĂ A SPECTRELOR ATOMILOR CU DOI ELECTRONI EXTERIORI

Cel mai simplu tip de spectre complexe îl oferă spectrele atomilor cu doi electroni exteriori s în stare normală. Acești doi electroni exteriori s formează pătura ns^2, care ca atare, fiind completă, nu dă un moment rezultant diferit de zero : ei îi corespunde un singur nivel nedegenerat $^1S_0$ ($S = 0, L = 0, J = 0$). Electronii exteriori s se pot excita. În acest caz sînt posibile două situații :

1) se poate excita un singur electron, fapt care se produce foarte ușor și conduce la apariția spectrelor caracteristice ale grupului de atomi considerat. Partea cea mai mare din acest capitol va fi consacrată analizei tocmai a acestor spectre ;

2) se pot excita simultan doi electroni, fapt care necesită o cheltuială mult mai mare de energie. Excitarea simultană a doi electroni conduce la apariția așa-zișilor termeni și nivele *deplasate*, fapt care complică mult spectrul. Această problemă va fi discutată separat la sfîrșitul capitolului.

Cu ocazia excitării unuia dintre electronii s se obțin diverse configurații bielectronice. Electronul excitat poate trece în stări s corespunzătoare valorii mai mari a numărului cuantic principal n, cum și în stările $p, d, f,$... Se obțin configurații excitate de tipul

$$nsn's \quad nsn'p \quad nsn'd \quad nsn'f \ldots, \tag{10.1}$$

unde n' capătă valori întregi consecutive. Drept exemplu concret pot servi configurațiile excitate ale Mg ($n = 3$, vezi p. 287).

Pentru configurații de tipul $nsn'l$, conținînd electronul s, se obțin, în conformitate cu tabela 9.1 (p. 293, vezi primele rînduri din tabelă), cîte doi termeni : unul de singleți și altul de tripleți cu $L = l$. Pentru configurații $nsn's$, aceștia sînt termenii ^1S și ^3S, pentru configurațiile $nsn'p$ $^1P^0$ și $^3P^0$, pentru configurațiile $nsn'd$ ^1D și ^3D ș. a. m. d. Deosebirea față de cazul spectrelor atomilor metalelor alcaline, cu un singur electron $n'l$ în stări excitate, constă în aceea că, datorită existenței electronului ns, în locul unui singur termen de dubleți $n'l^2 L$ se obțin doi termeni ^1L și ^3L : unul de singleți, iar celălalt de tripleți. Ca urmare, în locul unui singur sistem de termeni — sistemul

termenilor de dubleți — se obțin două sisteme: sistemul termenilor de singleți și sistemul de tripleți; din sistemul termenilor de singleți face parte și termenul fundamental $ns^{2}\,{}^1S_0$, primul termen al succesiunii $nsn's\ {}^1S^3S$, ai cărei termeni excitați încep cu $ns\ (n+1)\ s$ (pentru Mg $3s4s$).

Pentru fiecare sistem de termeni (cel de singleți și cel de tripleți), cu ocazia tranzițiilor dintre termenii sistemului dat admise de regulile de selecție (6.45) referitoare la numărul cuantic l, apar seriile $nsn'l' - nsn''l''$ ($l'' = l' \pm 1$), analoge seriilor atomilor metalelor alcaline. În felul acesta se obțin serii corespunzătoare tranzițiilor singleți-singleți și serii corespunzătoare tranzițiilor tripleți-tripleți. Primele constau din singleți, cele de-a doua din tripleți: avem astfel un sistem de singleți al tranzițiilor și un sistem de tripleți al tranzițiilor. Afară de acestea sînt posibile și tranziții de intercombinație singleți-tripleți, legate de nerespectarea regulii de selecție (9.24) referitoare la numărul cuantic de spin S și condiționate de interacțiunea spin-orbită. O dată cu creșterea numărului de ordine al atomului, interacțiunea spin-orbită se intensifică (vezi § 8.4) și cresc în mod corespunzător atît intensitatea tranzițiilor de intercombinație singleți-tripleți, cît și valoarea despicării de tripleți a termenilor ${}^3P^0$, ${}^3D$, ${}^3F^0$ (termenii de singleți și termenii de tripleți ${}^3S$ nu se despică). Pentru atomii grei, despicarea termenilor este de ordinul miilor de cm^{-1}, iar intensitatea tranzițiilor de intercombinație devine comparabilă cu intensitatea tranzițiilor cu păstrarea multiplicității, iar pentru unele linii poate fi chiar mai mare (în cazul luării în considerare a populației nivelului superior, vezi mai jos, § 10.4, p. 342).

Tabela 10.1

Configurațiile normale ale elementelor cu doi electroni exteriori

Z	Elementul	Configurația	Energia de ionizare eV
2	He	$1s^2$	24,580
4	Be	$(1s^2)\ 2s^2$	9,320
12	Mg	$(2p^6)\ 3s^2$	7,644
20	Ca	$(3p^6)\ 4s^2$	6,111
38	Sr	$(4p^6)\ 5s^2$	5,692
56	Ba	$(5p^6)\ 6s^2$	5,210
88	Ra	$(6p^6)\ 7s^2$	5,277
30	Zn	$(3d^{10})\ 4s^2$	9,391
48	Cd	$(4d^{10})\ 5s^2$	8,991
80	Hg	$(5d^{10})\ 6s^2$	10,434

Configurații normale de tipul ns^2 au elementele arătate în tabela 10.1. În paranteze, înaintea simbolului configurației ns^2 a electronilor exteriori, este indicată de asemenea și pătura precedentă completă. În ultima coloană din tabelă sînt date energiile de ionizare ale atomului neutru. Aceste energii au fost determinate cu o mare precizie pe baza convergerii spre limita de ionizare a succesiunii termenilor de tipul dat, corespunzători valorilor din ce în ce mai mari ale numărului cuantic principal n. Dat fiind faptul că termenii superiori

sînt hidrogenoizi, extrapolarea pentru valoarea $n = \infty$ se poate face foarte bine dacă se cunoaște un număr suficient de termeni consecutivi.

Pentru extrapolare pot fi utilizate formule de tip Rydberg (8.7) sau, dacă se cunoaște un număr mic de termeni consecutivi, formule de tip Ritz (vezi p. 261), ultimele fiind mai precise pentru valori mici ale lui n. În cazul unor numere cuantice suficient de mari, rezultate bune oferă și aplicarea formulei (1.5) pentru atomul de hidrogen, deoarece în acest caz corecția lui Rydberg și cu atît mai mult corecția lui Ritz α/m^2 joacă un rol neînsemnat.

Elementele considerate pot fi împărțite în trei grupe:

1) He cu pătura $1s^2$;

2) elemente cuprinse între Be și Ra cu pătura ns^2 ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$), care urmează după păturile greu excitabile $1s^2$ (pentru Be) și $(n-1)\,p^6$ (pentru celelalte elemente);

3) Zn, Cd, Hg cu pătura ns^2 ($n = 4, 5, 6$), care urmează după pătura ușor excitabilă $(n-1)\,d^{10}$.

În paragrafele următoare și ținînd seama de această împărțire în grupe, vom analiza spectrele atomilor diverselor elemente, cum și cele ale ionilor izoelectronici cu atomii respectivi.

§ 10.2. SPECTRUL ATOMULUI DE HELIU

Atomul de heliu se deosebește de toți ceilalți atomi cu doi electroni exteriori prin aceea că el nu are electroni interiori și de aceea constituie un sistem bielectronic în formă pură. Considerarea unui asemenea sistem concomitent cu un sistem monoelectronic în formă pură, cum este cazul atomului de hidrogen, prezintă o importanță deosebită. Cu ocazia trecerii de la atomul de hidrogen la atomul de heliu, trebuie luată în considerare pentru prima oară interacțiunea dintre doi electroni. Considerarea acestei interacțiuni este foarte importantă pentru calculul aproximativ al atomilor monoelectronici, în care fiecare electron interacționează simultan cu doi sau mai mulți electroni.

Pentru atomul de heliu, datorită micimii interacțiunii spin-orbită, se manifestă deosebit de pregnant împărțirea tranzițiilor în tranziții de singleți și de tripleți. Să considerăm schema nivelelor atomilor de heliu. Ea este arătată în diagrama din figura 10.1. În partea stîngă a diagramei sînt arătați termenii de singleți, iar în partea dreaptă termenii de tripleți; pentru fiecare nivel este notat numărul cuantic principal n al electronului excitat, celălalt electron fiind un electron $1s$.

Termenul de singleți fundamental $1s^2\ {}^1S_0$ este situat foarte profund în comparație cu toți ceilalți. Energia de excitare a termenului de tripleți celui mai profund $1s2s\ {}^3S_1$ reprezintă 19,82 eV la o energie de ionizare de 24,59 eV, iar energia de excitare corespunzătoare termenului de singleți $1s2s\ {}^1S_0$ este egală cu 20,61 eV. Din punct de vedere fizic, lucrul este de la sine înțeles, deoarece electronul $1s$ este foarte puternic legat, iar electronul $2s$ mult mai slab, și este nevoie de o energie apreciabilă, de ordinul a 20 eV, pentru a

excita unul din electronii *s*, transformînd pătura completă a heliului într-o pătură incompletă.

Diferența $1s2s\,{}^1S_0 - 1s2s\,{}^3S_1$ dintre termenul de singleți și cel de tripleți, care rezultă din aceeași configurație $1s2s$, este egală cu 0,80 eV. Termenul de tripleți, în conformitate cu regula generală (vezi p. 295), este situat mai

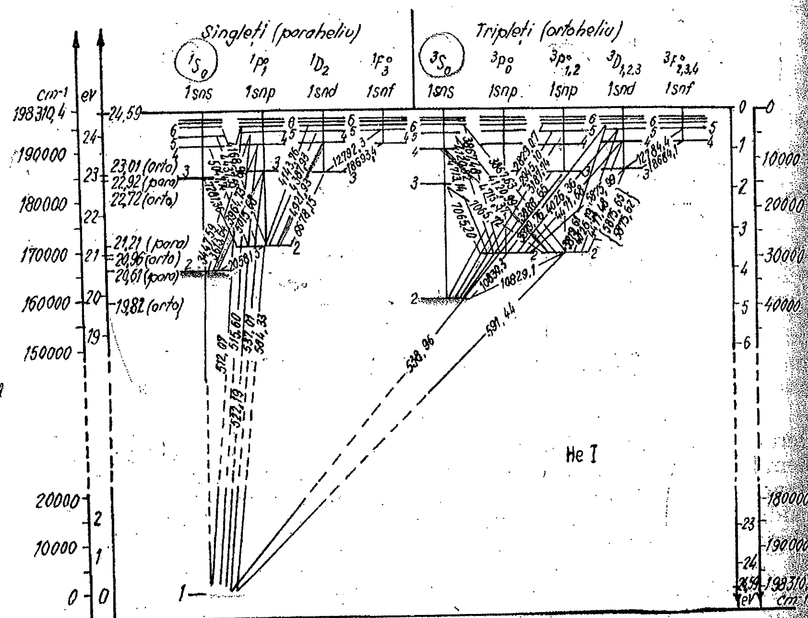


Fig. 10.1. — Diagrama nivelelor de energie pentru He I.

profund decît cel de singleți. Acest lucru are loc și pentru toate celelalte perechi de termeni ai heliului, perechi provenite din aceeași configurație. Diferența dintre termenii de singleți și cei de tripleți se micșorează o dată cu creșterea excitării. Ea este mai mică pentru termenii *P* decît pentru termenii *S*, iar pentru termenii *D* și *F* devine neglijabilă, așa cum arată datele prezentate în tabela 10.2 *.

Termenii de singleți se combină între ei, dînd serii analoge seriilor atomilor metalelor alcaline. Dintre acestea, „seria principală" $1s - np$ ($n = 2, 3, 4, \ldots$) se situează în domeniul ultravioletului foarte depărtat (între 500 și 600 Å), iar celelalte serii în domeniile infraroșu, vizibil și ultraviolet apropiat. Seriile sînt formate din linii izolate.

* O oarecare neregularitate în variația diferențelor ${}^1D - {}^3D$ și mai ales ${}^1F - {}^3F$ se datorește perturbațiilor (vezi p. 354).

Termenii de tripleți se combină între ei, oferind de asemenea serii analoge seriilor metalelor alcaline și situate în domeniile spectrale infraroșu, vizibil și ultraviolet apropiat. Seriile sînt formate din tripleți. În cazul heliului, structura de tripleți este foarte strînsă; despicarea maximă — despicarea ${}^3P_0^0 - {}^3P_2^0$ a termenului de tripleți $1s2p\,{}^3P^0$ — este de 1,07 cm^{-1}. Pentru termenul $1s3p\,{}^3P^0$, despicarea ${}^3P_0^0 - {}^3P_2^0$ este egală cu 0,36 cm^{-1}, iar pentru ceilalți termeni de tripleți despicarea este atît de mică, încît nu poate fi rezolvată nici cu ajutorul aparatelor spectrale cu o dispersie mare. Primul termen al seriei de tripleți $2p\,{}^3P^0 - nd\,{}^3D$ ($n = 3, 4, 5, \ldots$) (seria de tripleți difuză)

Tabela 10.2

Diferențele pentru singleții și tripleții termenilor heliului (în cm^{-1})

n	Termeni S ${}^1S - {}^3S$	Termeni P° ${}^1P^\circ - {}^3P^\circ$	Termeni D ${}^1D - {}^3D$	Termeni F° ${}^1F^\circ - {}^3F^\circ$
2	6421,38	2047,89	—	—
3	1627,98	644,60	3,32	—
4	642,04	275,53	1,88	0,63
5	316,45	141,68	1,06	1,48
6	178,71	81,96	0,65	0,12
7	110,56	51,69	0,31	0,11
8	73,24	34,48	0,31	0,12
9	50,76	24,27	0,14	0,06

se situează în regiunea galbenă a spectrului vizibil, linia galbenă D_3 ($\lambda = 5\,876$ Å), a cărei descoperire în spectrul protuberanțelor solare a condus în 1868 la descoperirea heliului. Ea este formată din trei componente:

$$\left.\begin{aligned} {}^3P_2^0 - {}^3D_{3,2,1}, \quad \lambda &= 5\,875{,}618\ \text{Å}, \\ {}^3P_1^0 - {}^3D_{2,1}, \quad \lambda &= 5\,875{,}650\ \text{Å}, \\ {}^3P_0^0 - {}^3D_1, \quad \lambda &= 5\,875{,}989\ \text{Å}, \end{aligned}\right\} \tag{10.2}$$

avînd intensitățile relative 5 : 3 : 1 corespunzătoare ponderilor statistice ale nivelelor ${}^3P_2^0$, ${}^3P_1^0$, ${}^3P_0^0$, aparținînd termenului ${}^3P^0$ (vezi regula sumelor intensităților, p. 320; nivelele termenului ${}^3D_3$, ${}^3D_2$, ${}^3D_1$ ai termenului ${}^3D$ practic coincid).

Menționăm că pentru termenul $2p\,{}^3P^0$ nu numai că nu se respectă regula intervalelor, dar termenul apare chiar inversat: nivelul ${}^3P_2^0$ este cel mai profund, apoi foarte aproape de el, cu 0,078 cm^{-1} mai sus, se găsește nivelul ${}^3P_1^0$ și cu încă 0,996 cm^{-1} mai sus se găsește nivelul ${}^3P_0^0$. Inversat este și termenul $3p\,{}^3P^0$. Acest lucru se poate explica din punct de vedere teoretic dacă se ține seama de interacțiunea spin-orbită și spin-spin a doi electroni între ei și nu numai de interacțiunea spin-orbită pentru fiecare electron în parte (vezi [14]).

Tranzițiile de intercombinație între termenii de singleți și cei de tripleți pentru un atom atît de ușor cum este cel de heliu, ținînd seama de micimea interacțiunii spin-orbită, sînt foarte slabe. Se reușește, totuși, observarea liniei 591,44 Å, care se obține ca urmare a tranziției $1s2p\,{}^3P_1^0 - 1s^2\,{}^1S_0$. Din cauza intensității mici a liniilor de intercombinație, spectrul heliului poate fi descompus în două sisteme de linii practic independente: sistemul de singleți

şi sistemul de tripleţi. Din punct de vedere fizic, aceasta înseamnă conservarea valorii spinului total S, egal cu 0 sau 1. Heliul în stări cu spinul $S = 0$ şi care oferă un sistem de linii de singleţi a fost denumit *paraheliu*, iar heliul în stări avînd spinul $S = 1$ şi care dă un sistem de linii de tripleţi — *ortoheliu*. O asemenea structură a spectrului heliului a condus iniţial la ipoteza existenţei a două elemente chimice diferite şi de-abia mai tîrziu s-a lămurit că aceasta se datoreşte la două tipuri diferite de stări ale atomului de heliu între care tranziţiile sînt foarte puţin probabile. Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive, trecerea paraheliului în ortoheliu este legată de faptul că spinii electronilor orientaţi antiparalel devin paraleli, sau, cu alte cuvinte, are loc *reorientarea spinilor*.

Ponderea statistică a termenilor ortoheliului este de trei ori mai mare decît ponderea statistică a termenilor corespunzători aparţinînd paraheliului:

$$\frac{g_{\text{orto-He}}}{g_{\text{para-He}}} = \frac{2S_{\text{orto}} + 1}{2S_{\text{para}} + 1} = \frac{2\cdot 1 + 1}{2\cdot 0 + 1} = 3. \qquad (10.3)$$

Faptul că de pe termenul P cel mai profund $1s2p\,{}^3P^{\circ}$ al sistemului de tripleţi aparţinînd ortoheliului este posibilă numai tranziţia foarte puţin probabilă $1s2p\,{}^3P_1^{\circ} \rightarrow 1s^2\,{}^1S_0$ face ca starea corespunzătoare a atomului de heliu să fie foarte stabilă. În starea $1s2p\,{}^3P^{\circ}$, atomul de heliu are un timp de viaţă $\tau \approx 10^{-2}$ s. Această stare constituie un exemplu tipic de stare metastabilă (vezi capitolul 4, p. 102).

Spectre analoge cu spectrul heliului, însă şi mai greu excitabile, prezintă ionii helioizi: Li II, Be III, P IV ş. a. m. d. Spectrele termenilor acestui şir izoelectronic au fost studiate pînă la F VIII; afară de aceasta, pentru ionii Mg XI şi Al XII s-a reuşit să se observe în domeniul Roentgen al spectrului, între 9 şi 6 Å, cîţiva dintre primii termeni ai seriei principale de singleţi $1s^2\,{}^1S_0 - 1snp\,{}^1P_1^{\circ}$. O dată cu creşterea lui Z se intensifică linia de intercombinaţie $1s2p\,{}^3P_1^{\circ} \rightarrow 1s^2\,{}^1S_0$; începînd cu B IV, ea a fost găsită pentru toţi ionii pînă la F VIII inclusiv.

Tabela 10.3

Energiile de ionizare, sarcina efectivă şi constantele de ecranare pentru heliu şi ionii heliogenoizi

Atomii	He I	Li II	Be III	B IV	C V	N VI	O VII	F VIII	Ne IX	Na X	Mg XI	Al XII
Z	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Energia de ionizare, eV	24,59	75,6	153,8	259,3	392,0	552,0	739,0	954	—	—	1761	2085
Z^{*2}	1,81	5,55	11,3	19,1	28,8	40,6	54,5	70,2	—	—	129,5	153,3
Z^*	1,35	2,36	3,36	4,37	5,37	6,37	7,38	8,38	—	—	11,38	12,38
σ	0,65	0,64	0,64	0,63	0,63	0,63	0,62	0,62	—	—	0,62	0,62

În tabela 10.3 sînt indicate energiile de ionizare pentru termenii şirului izoelectronic care începe cu He I şi valorile corespunzătoare Z^{*2}, Z^* şi σ calculate după formula (7.6), care pentru $n = 1$ capătă forma

$E_1 = -RZ^{*2} = -W_{\text{ion}}$. Valorile constantei de ecranare σ, care sînt practic constante pentru termenii şirului, caracterizează interacţiunea dintre electroni, care micşorează energia de legătură a electronului în sistemul bielectronic helioid în comparaţie cu sistemul monoelectronic hidrogenoid.

Problema privind atomul de heliu poate fi rezolvată mai riguros utilizînd metodele mecanicii cuantice. În particular s-a reuşit să se calculeze cu o precizie de 10^{-6} (adică 0,0001%), energia stării fundamentale a heliului, ceea ce a permis să se confirme existenţa deplasării nivelului fundamental $1s^2\,{}^1S_0$ He I, analogă deplasării nivelului fundamental al atomului monoelectronic (vezi sfîrşitul § 6.6, p. 232). Valoarea experimentală a mărimii deplasării, obţinută de către Herzberg [253] pe calea măsurării foarte exacte a liniilor He I, este $1{,}20 \pm 0{,}15\ \text{cm}^{-1}$ şi se găseşte în perfectă concordanţă cu valoarea teoretică $1{,}33 \pm 0{,}20\ \text{cm}^{-1}$.

Cele mai exacte calcule pe baza mecanicii cuantice pentru atomul de heliu au fost efectuate prin metoda variaţională (Hylleraas [214] în 1928—1930; trimiteri pentru o serie de lucrări mai recente vezi la Herzberg [253]). În acest caz se ia o funcţie de undă cu parametri arbitrari şi, variind aceşti parametri, se caută minimul energiei; precizia care se atinge este cu atît mai mare, cu cît numărul parametrilor ce variază este mai mare. Pentru starea fundamentală a heliului numărul parametrilor a fost adus pînă la 200; calculele s-au efectuat cu ajutorul maşinilor electronice de calcul.

Un calcul mai aproximativ pe baza mecanicii cuantice al energiei stărilor atomilor de heliu poate fi efectuat printr-o metodă aproximativă, rezolvînd problema bielectronică şi pornind de la soluţia celei monoelectronice [213]. Această metodă poate fi extinsă şi la cazul oricărui atom cu doi electroni exteriori şi este foarte simplă şi intuitivă (deşi nu oferă o precizie mare); din această cauză o vom prezenta.

Pentru un atom sau ion bielectronic, operatorul energiei este de forma

$$\hat{H} = \hat{T} + U = \hat{T}_1 + U_1 + \hat{T}_2 + U_2 + U_{12}, \qquad (10.4)$$

unde $\hat{T}_1 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_1$ şi $\hat{T}_2 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_2$ sînt operatorii energiei cinetice pentru primul şi cel de-al doilea electron, $U_1 = U(r_1) = -\frac{Ze^2}{r_1}$ şi $U_2 = U(r_2) = -\frac{Ze^2}{r_2}$ (r_1 şi r_2 sînt distanţele dintre electroni şi nucleu) energiile potenţiale ale primului şi celui de-al doilea electron în cîmpul nucleului, iar $U_{12} = U(r_{12}) = \frac{e^2}{r_{12}}$ (r_{12} — distanţa dintre electroni) energia de repulsie a electronilor*.

Considerînd, în aproximaţia zero, pe U_{12} ca o energie de perturbare, avem ecuaţia undei

$$\hat{H}_0\psi(1, 2) = E_0\psi(1, 2), \qquad (10.5)$$

unde

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = (\hat{T}_1 + U_1) + (\hat{T}_2 + U_2). \qquad (10.6)$$

* Pentru a obţine o mai bună precizie, în locul potenţialului $-\frac{Ze^2}{r_i}$ se poate lua un alt potenţial care ţine seama parţial de interacţiunea dintre electroni. În cazul atomului cu doi electroni exteriori, pentru aceşti electroni se poate lua potenţialul $-\frac{Ze^{*2}}{r_i}$, unde Z^* este sarcina efectivă a nucleului sau chiar un potenţial şi mai exact de tipul (7.3).

E_0 este valoarea energiei în aproximația de zero, iar ψ (1, 2) funcția de undă în aproximația zero, care depinde de coordonatele spațiale ale primului și celui de-al doilea electron. Ecuația (10.5) se rezolvă prin metoda separării variabilelor și este satisfăcută de funcția de undă

$$\psi(1, 2) = \psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2), \tag{10.7}$$

unde ψ_α (1) și ψ_β (2) sînt soluțiile ecuațiilor undei

$$\hat{H}_1\,\psi_\alpha(1) = E_\alpha\psi_\alpha(1)\,; \quad \hat{H}_2\,\psi_\beta(2) = E_\beta\psi_\beta(2). \tag{10.8}$$

pentru problema monoelectronică, iar E_α și E_β valorile corespunzătoare ale energiei pentru primul și cel de-al doilea electron ($E_\alpha + E_\beta = E_0$).

Funcții regulate în aproximația zero pentru un sistem format din două particule identice care satisfac condiția de invarianță a $|\psi(1, 2)|^2$ față de o permutare a particulelor sînt funcțiile simetrică și antisimetrică (vezi § 3.3, p. 88)* :

$$\psi_s(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[\psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2) + \psi_\alpha(2)\,\psi_\beta(1)] \tag{10.9}$$

și

$$\psi_a(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[\psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2) - \psi_\alpha(2)\,\psi_\beta(1)], \tag{10.10}$$

care reprezintă combinații liniare ale funcției (10.7) cu funcțiile ψ_α (2) ψ_β (1), obținute prin permutarea electronilor.

În prima aproximație, energia este egală cu valoarea medie a operatorului A în stările (10.9) și (10.10) :

$$E = \frac{1}{2}\int [\psi_\alpha^*(1)\,\psi_\beta^*(2) \pm \psi_\alpha^*(2)\,\psi_\beta^*(1)]\,\hat{H}\,[\psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2) \pm \psi_\alpha(2)\,\psi_\beta(1)]\,\mathrm{d}x, \tag{10.11}$$

unde semnul de sus corespunde funcției simetrice, iar cel de jos funcției antisimetrice. În conformitate cu (10.4) și (10.6), obținem

$$E = \frac{1}{2}\,[\psi_\alpha^*(1)\,\psi_\beta^*(2) \pm \psi_\alpha^*(2)\,\psi_\beta^*(1)]\,\{\psi_\beta(2)\,(\hat{T}_1 + U_1)\,\psi_\alpha(1) +$$
$$+ \psi_\alpha(1)\,(\hat{T}_2 + U_2)\,\psi_\beta(2) + U_{12}\,\psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2) \pm \psi_\alpha(2)\,(\hat{T}_1 + U_1)\,\psi_\beta(1) \pm \tag{10.12}$$
$$\pm \psi_\beta(1)\,(\hat{T}_2 + U_2)\,\psi_\alpha(2) \pm U_{12}\,\psi_\alpha(2)\,\psi_\beta(1)\}\,\mathrm{d}x,$$

care, ținînd seama de (10.5) și (10.8), dă

$$E = \frac{1}{2}\,[2\,(E_\alpha + E_\beta) + \int \psi_\alpha^*(1)\,\psi_\beta^*(2)\,U_{12}\psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2)\,\mathrm{d}x +$$
$$+ \int \psi_\alpha^*(2)\,\psi_\beta^*(1)\,U_{12}\,\psi_\alpha(2)\,\psi_\beta(1)\,\mathrm{d}x \pm \int \psi_\alpha^*(1)\,\psi_\beta^*(2)\,U_{12}\,\psi_\alpha(2)\,\psi_\beta(1)\,\mathrm{d}x \pm \tag{10.13}$$
$$\pm \int \psi_\alpha^*(2)\,\psi_\beta^*(1)\,U_{12}\,\psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2)\,\mathrm{d}x],$$

* În virtutea ortogonalității funcțiilor ψ_α și ψ_β, coeficienții C_S și C_A din formulele (3.22) și (3.23) (funcțiile fiind normate) sînt egali, și anume $C_S = C_A = 1/\sqrt{2}$, așa cum se poate ușor verifica.

de unde*

$$E = E_\alpha + E_\beta + K \pm A = E_0 + K \pm A, \tag{10.14}$$

unde

$$K = \int |\psi_\alpha(1)|^2\,U_{12}\,|\psi_\beta(2)|^2\,\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2 = \int |\psi_\alpha(1)|^2\,\frac{e^2}{r_{12}}\,|\psi_\beta(2)|^2\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 \tag{10.15}$$

și

$$A = \int \psi_\alpha^*(1)\,\psi_\beta(1)\,U_{12}\,\psi_\beta^*(2)\,\psi_\alpha(2)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 = \int \psi_\alpha^*(1)\,\psi_\beta(1)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\psi_\beta^*(2)\,\psi_\alpha(2)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2. \tag{10.16}$$

Din punct de vedere intuitiv, $|\psi_\alpha(1)|^2$ și $|\psi_\beta(2)|^2$ din prima integrală reprezintă densitățile electronice pentru primul și cel de-al doilea electron, iar integrala dă energia de repulsie coulombiană a sarcinilor celor doi nori electronici. Această integrală este frecvent denumită *integrală coulombiană*. A doua integrală conține produsul densităților electronice „mixte" (sau „de schimb") $\psi_\alpha^*(1)\,\psi_\beta(1)$ și $\psi_\beta^*(2)\,\psi_\alpha(2)$, densități care depind de *suprapunerea* funcțiilor de undă ψ_α și ψ_β; densitatea mixtă este mare în punctele unde ψ_α și ψ_β sînt mari. Această integrală depinde de asemenea de repulsia coulombiană a electronilor; apariția ei este legată de faptul că electronii nu sînt distincți și, în consecință, sînt permutabili (vezi ultimii doi termeni din (10.13)). Integrala (10.16) poartă denumirea de *integrală de schimb*.

În cazul considerat, ambele integrale, cea coulombiană și cea de schimb, sînt pozitive și energia stării antisimetrice (10.10) este mai mică decît energia stării simetrice (10.9). În locul celor două stări inițiale degenerate, cu energia $E_0 = E_\alpha + E_\beta$, obținem, în conformitate cu (10.14), starea antisimetrică cu o energie mai mică și starea simetrică cu o energie mai mare. Diferența energiilor lor este $2A$.

Se poate ușor arăta că starea simetrică este o stare de singleți ($S = 0$), iar cea antisimetrică o stare de tripleți ($S = 1$).

Funcția de undă totală se obține dacă înmulțim funcția de coordonate (10.9) sau (10.10) prin funcția coordonatelor de spin, de care, în aproximația considerată, energia nu depinde (se neglijează interacțiunea spin-orbită). În virtutea dublei degenerări legate de spinul fiecărui electron, sînt posibile patru funcții $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ de tipul $\chi_{ms\alpha}(\sigma_1)\,\chi_{ms\beta}(\sigma_2)$, reprezentînd produse dintre funcția $\chi_{ms\alpha}(\sigma_1)$ ($m_{s\alpha} = 1/2, -1/2$) de coordonata de spin σ_1 a primului electron și funcția $\chi_{ms\beta}(\sigma_2)$ ($m_{s\beta} = 1/2, -1/2$) de coordonata de spin σ_2 a celui de-al doilea electron. Acestea sînt funcțiile

$$\chi_{1/2}(\sigma_1)\,\chi_{1/2}(\sigma_2),\ \chi_{1/2}(\sigma_1)\,\chi_{-1/2}(\sigma_2),\ \chi_{-1/2}(\sigma_2)\,\chi_{1/2}(\sigma_2),\ \chi_{-1/2}(\sigma_1)\,\chi_{-1/2}(\sigma_2). \tag{10.17}$$

Prin înmulțirea funcțiilor (10.9) și (10.10) prin funcțiile (10.17), obținem opt funcții posibile, însă nu toate satisfăcînd condiția de antisimetrie a funcțiilor de undă pentru sistemul de electroni față de permutarea oricărei perechi de electroni (vezi § 3.3, p. 88 și § 7.1, p. 237), în cazul de față în raport cu permutarea celor doi electroni considerați.

Evident, funcția totală $\psi_s(1, 2)\;\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ este antisimetrică dacă $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ este antisimetrică; dimpotrivă, funcția totală $\psi_a(1, 2)\;\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ este antisimetrică dacă $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ este simetrică. Doar în aceste cazuri, la o permutare a electronilor, adică la permutarea simultană a coordonatelor spațiale și de spin, funcția de undă totală își schimbă semnul.

Dintre funcțiile (10.17) sînt simetrice funcțiile $\chi_{1/2}(\sigma_1)\,\chi_{1/2}(\sigma_2)$ și $\chi_{-1/2}(\sigma_1)\,\chi_{-1/2}(\sigma_2)$; celelalte două funcții nu se bucură de o simetrie față de permutarea electronilor, însă suma lor este simetrică, iar diferența antisimetrică. În cele din urmă obținem trei funcții de spin simetrice :

$$\chi_{1/2}(\sigma_1)\,\chi_{1/2}(\sigma_2),\ \frac{1}{\sqrt{2}}\,[\chi_{1/2}(\sigma_1)\,\chi_{-1/2}(\sigma_2) + \chi_{1/2}(\sigma_2)\,\chi_{-1/2}(\sigma_1)];\ \chi_{-1/2}(\sigma_1)\,\chi_{-1/2}(\sigma_2), \tag{10.18}$$

$$(m_S = m_{s\alpha} + m_{s\beta} = 1) \quad (m_S = m_{s\alpha} + m_{s\beta} = 0) \quad (m_S = m_{s\alpha} + m_{s\beta} = -1)$$

* Ținînd seama de faptul că permutarea argumentelor 1 și 2 nu schimbă valoarea integralelor.

corespunzătoare stării de tripleți ($m_S = 1, 0, -1$; $S = 1$), cu care se înmulțește funcția (10.10), și o funcție antisimetrică

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{1/2}(\sigma_1)\chi_{-1/2}(\sigma_2) - \chi_{1/2}(\sigma_2)\chi_{-1/2}(\sigma_1)\right] \quad (m_S = m_{s\alpha} + m_{s\beta} = 0), \qquad (10.19)$$

corespunzătoare stării de singleți ($m_S = 0$; $S = 0$), cu care se înmulțește funcția (10.9). În felul acesta, într-adevăr, starea simetrică, descrisă de funcția ψ_s, este o stare de singleți, iar starea antisimetrică, descrisă de funcția ψ_a, o stare de tripleți.

Nivelul de tripleți, fiind corespunzător funcției antisimetrice de coordonate ψ_a, are o energie mai mică, iar nivelul de singleți, fiind corespunzător funcției simetrice de coordonate ψ_s, are o energie mai mare. În felul acesta am obținut, pentru cazul considerat al atomului de heliu, fundamentarea regulii conform căreia pentru o configurație dată nivelele cu valori mari ale lui S sînt situate mai profund și, în același timp, am arătat în ce fel dependența energiei de S (prin urmare de multiplicitate) este determinată de interacțiunea electrostatică (vezi § 9.2, p. 295).

Pentru configurația fundamentală $1s^2$ a atomului de heliu, în virtutea echivalenței electronilor ($\psi_\alpha(1) = \varphi_{1s}(1)$, $\psi_\beta(2) = \psi_{1s}(2)$), este diferită de zero numai funcția simetrică de coordonate (10.9), care se reduce la $\psi_s = \psi_{1s}(1)\,\psi_{1s}(2)$*; acesteia îi corespunde funcția de spin antisimetrică (10.19). Obținem nivelul de singleți $1s^2\,{}^1S_0$, a cărui energie este $E = 2E_{1s} + K$, ceea ce se obține cu ușurință adăugînd la energia $2E_{1s}$, din aproximația zero, valorile $U_{12} = \frac{e^2}{r}$ ale energiei de repulsie a electronilor, mediată în raport cu funcția $\psi_s = \psi_{1s}(1)\,\psi_{1s}(2)$ (această valoare medie este tocmai egală cu K, vezi (10.15)).

Pentru configurațiile excitate $1snl$ ($n > 1$) ale atomului de heliu, în locul unui singur nivel cu energia $E_0 = E_{1s} + E_{nl}$ se obțin doi termeni: cel de tripleți, cu o energie $E_3 = E_{1s} + E_{nl} + K - A$, situat mai jos și corespunzător funcției $\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(1)\,\psi_{nl}(2) - \psi_{1s}(2)\,\psi_{nl}(1)]$, și cel de singleți, cu o energie $E_1 = E_{1s} + E_{nl} + K + A$, situat mai sus și corespunzînd funcției $\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(1)\,\psi_{nl}(2) + \psi_{1s}(2)\,\psi_{nl}(1)]$. Valorile calculate pentru distanțele $E_1 - E_3 = 2A$ dintre termenii de singleți și cei de tripleți coincid practic (cu o precizie pînă la cîteva zeci de procente) cu valorile experimentale, ceeace constituie o concordanță satisfăcătoare dacă ținem seama de caracterul aproximativ al metodei.

§ 10.3. SPECTRELE ATOMILOR METALELOR ALCALINO-PĂMÎNTOASE

Atomii metalelor alcalino-pămîntoase: beriliu, magneziu, calciu, stronțiu, bariu și radiu, spre deosebire de atomul greu excitabil de heliu cu o energie de ionizare mare, au energii de excitare și ionizare relativ mici, deși depășesc energiile de excitare și de ionizare ale atomilor metalelor alcaline corespunzătoare. Termenul lor excitat cel mai profund, termenul de tripleți ${}^3P_0$, rezultă din configurația $nsnp$ cu același număr cuantic principal al electronului p ca pentru configurația normală ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ pentru Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra); energia de excitare nu este mare; ea reprezintă 2,72 eV pentru Be și descrește o dată cu creșterea numărului de ordine al elementului. Din aceeași configurație $nsnp$ rezultă și termenul de singleți mai înalt ${}^1P^0$, care, combinîndu-se cu termenul fundamental $ns^2\,{}^1S$, dă linia

$$ns^2\,{}^1S_0 - nsnp\,{}^1P_1^0. \qquad (10.20)$$

* În acest caz, factorul de normare (dacă funcția ψ_{1s} este normată) este egal cu unitatea.

Tabela 10.4

Termenii profunzi ai atomilor cu doi electroni exteriori s și tranzițiile dintre ei

Elementul	Z	n	Configurațiile, termenii și nivelele în cm^{-1} și în eV						Liniile de rezonanță, Å	
			ns^2	$nsnp$						
			${}^1S$	${}^3P^0$				${}^1P^0$	${}^1S_0 - {}^1P_1^0$	${}^1S_0 - {}^3P_1^0$
			${}^1S_0$	${}^3P_0^0$		${}^3P_1^0$		${}^3P_2^0$	${}^1P_1^0$		
Be	4	2	0	21979,43 (2,73)	0,68	21980,11 (2,73)	2,35	21982,46 (2,73)	42565,3 (5,28)	2348,61 [2000]	—
Mg	12	3	0	21850,37 (2,71)	20,06	21870,43 (2,71)	40,71	21911,14 (2,72)	35051,36 (4,34)	2852,13 [300]	4571,15 [20]
Ca	20	4	0	15157,91 (1,88)	52,16	15210,07 (1,89)	105,88	15315,95 (1,90)	23652,32 (2,93)	4226,73 [500]	6572,78 [50]
Sr	38	5	0	14317,52 (1,78)	186,83	14504,35 (1,80)	394,21	14898,56 (1,85)	21698,48 (2,69)	4607,33 [1000]	6892,59 [100]
Ba	56	6	0	12266,02 (1,52)	370,60	12636,62 (1,57)	878,12	13514,74 (1,58)	18060,26 (2,24)	5535,48 [1000]	7911,34 [200]
Ra	88	7	0	13078,44 (1,52)	920,94	13999,38 (1,74)	2689,16	16688,54 (2,07)	20715,71 (2,57)	4825,91 [800]	7141,21 [2000]
Zn	30	4	0	32311,31 (4,01)	190,08	32501,39 (4,03)	388,93	32890,32 (4,08)	46745,37 (5,81)	2138,56 [800]	3075,90 [150]
Cd	48	5	0	30114,02 (3,73)	542,11	30656,13 (3,80)	1170,87	31827,00 (3,95)	42692,47 (5,31)	2288,02 [1500]	3261,05 [300]
Hg	80	6	0	37645,08 (4,67)	1767,22	39412,30 (4,89)	4630,68	44042,98 (5,46)	54068,78 (6,71)	1849,50 [100]	2536,52 [2000]

În tabela 10.4 sînt prezentate datele pentru termenii $^3P^0$ și $^1P^0$; tot aici sînt indicate pozițiile nivelelor, despicările de tripleți, lungimile de undă și intensitățile aproximative în arc (în paranteze pătrate) ale liniilor de rezonanță : liniile (10.20) și linia de intercombinație*.

$$ns^2\,{}^1S_0 - ns\,np\ {}^3P_1^0. \tag{10.21}$$

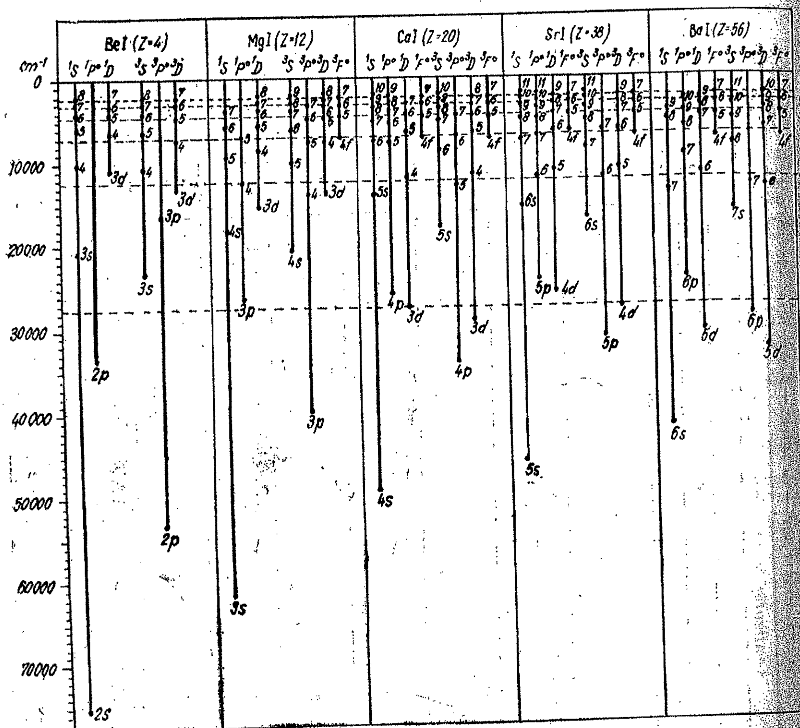


Fig. 10.2. — Nivelele de energie în cazul atomilor metalelor alcalino-pămîntoase.

Pozițiile nivelelor sînt date în cm^{-1} față de nivelul fundamental $ns^2\,{}^1S_0$ luat drept zero, în paranteze sînt indicate energiile de excitare în eV ale nivelelor P, între coloane sînt arătate, pentru nivelele de tripleți, intervalele dintre aceste nivele :

$$\delta_{01} = {}^3P_1^0 - {}^3P_0^0,\ \ \delta_{12} = {}^3P_2^0 - {}^3P_1^0, \tag{10.22}$$

* Tranziția $^1S_0 - {}^3P_2^0$ pentru radiația de dipol este interzisă de regulile de selecție (4.156), iar tranziția $^1S_0 - {}^3P_0^0$ este interzisă pentru oricare tip de radiație (vezi (4.170) și (4.171)). Aceasta face ca nivelul $^3P_2^0$ și, mai ales, $^3P_0^0$ să fie metastabile.

care, în conformitate cu regula intervalelor (vezi (9.36)), trebuie să fie în raportul 1 : 2.

Se observă că, o dată cu creșterea lui Z, energiile de excitare se micșorează treptat, micșorîndu-se în același timp și distanța $^1P^0 - {}^3P^0$ dintre termenii de singleți și cei de tripleți. Dimpotrivă, mărimea despicării de tripleți crește rapid, intensificîndu-se foarte rapid intensitatea liniei de inter-

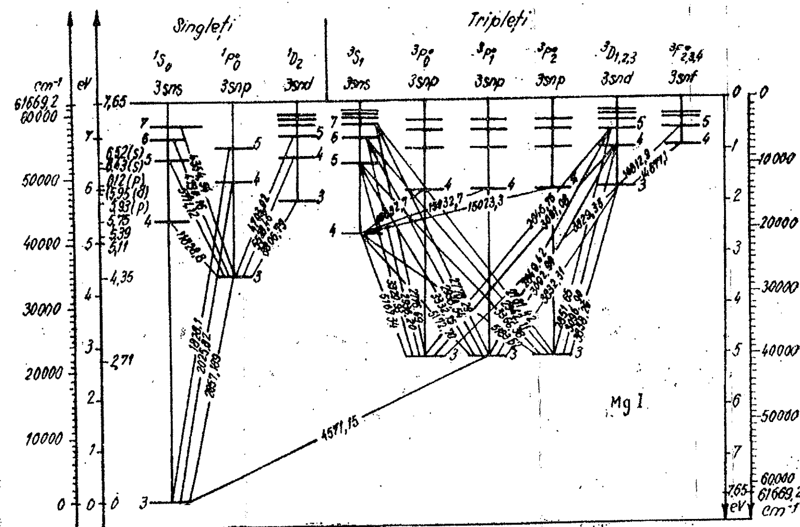


Fig. 10.3. — Diagrama nivelelor de energie pentru magneziu.

combinație (10.21). Ea nu se observă în cazul Be, este încă slabă la Mg, iar la elementele următoare se intensifică, devenind în cazul Ra cea mai intensă linie din spectru.

În figura 10.2 se compară schemele generale ale spectrelor atomilor metalelor alcalino-pămîntoase în același mod în care în fig. 8.1 (p. 259) comparația se face pentru spectrele atomilor metalelor alcaline*. Pentru atomi mai grei, în afară de micșorarea generală a scării are loc o deplasare relativă în jos a termenilor ^3D și ^1D o dată cu valoarea minimă posibilă a lui n; la Ba ei reprezintă, în general, termenii excitați cei mai profunzi, iar la Ra sînt de asemenea situați foarte profund. La atomii metalelor alcalino-pămîntoase așezarea generală a termenilor este asemănătoare cu așezarea lor la atomii metalelor alcaline. Principala deosebire față de ultimele constă în existența a două sisteme de termeni — de singleți și de tripleți — și a

* Pentru termenii de tripleți sînt date centrele lor de greutate (vezi nota de la p. 286).

două sisteme de tranziţii, ceea ce conduce la dublarea numărului seriilor. În cazul atomilor grei, în afara tranziţiei (10.21) se observă şi o serie de tranziţii de intercombinaţie.

În figurile 10.3—10.5 sînt date pentru exemplificare diagramele nivelelor şi tranziţiilor pentru Mg I, Ca I şi Ba I.

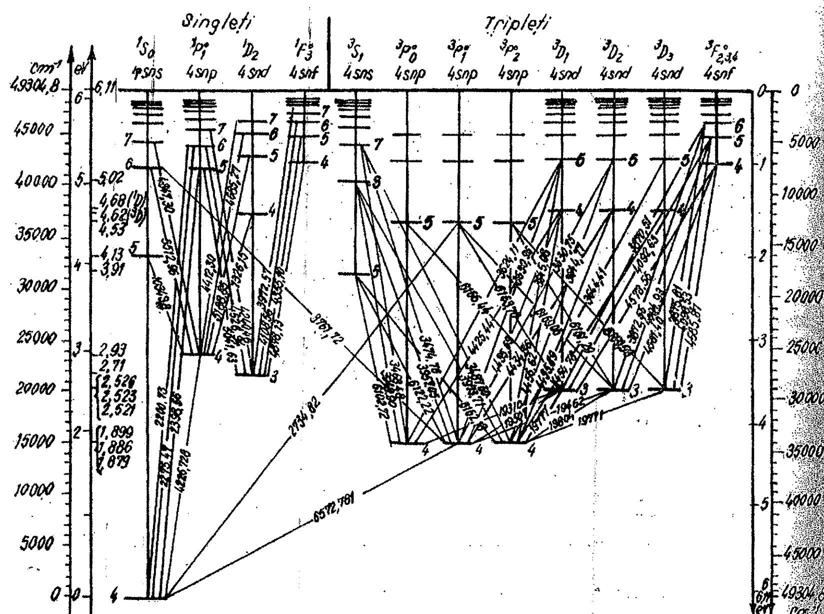


Fig. 10.4. — Diagrama nivelelor de energie pentru calciu.

Pentru spectrele Mg I şi Ca I sînt deosebit de caracteristici tripleţii

$$np\ ^3P^0 - n's\ ^3S \text{ şi } np\ ^3P^0 - n'd\ ^3D, \tag{10.23}$$

care se obţin prin combinarea celui mai profund termen de tripleţi P cu termenii de tripleţi S şi D analogi termenilor seriilor fină şi difuză (vezi tabela 8.6, p. 263) din cazul atomilor metalelor alcaline. Datorită faptului că în cazul termenului $^3P^0$ regula intervalelor se respectă numai aproximativ, se obţin trei linii*, între care intervalele se raportează aproximativ ca 1 : 2.

* Pentru tripletul $^3P^0 - {}^3S$ numărul componentelor este egal cu trei, pentru tripletul $^3P^0 - {}^3D$ el este egal cu şase, însă, din cauza micimii despicării termenului ^3D la o dispersie nu prea mare, se observă numai trei linii $^3P_0^0 - {}^3D_1$, $^3P_1^0 - {}^3D_{1,2}$, $^3P_2^0 - {}^3D_{1,2,3}$ (vezi (10.2)).

În spectrul Ba I există de asemenea astfel de tripleţi, însă, din cauza valorii mari a despicării de tripleţi, ei sînt mai puţin pronunţaţi.

Spectre analoge spectrelor atomilor metalelor alcalino-pămîntoase prezintă ionii izoelectronici cu doi electroni exteriori. Pentru Be I şirul izo-

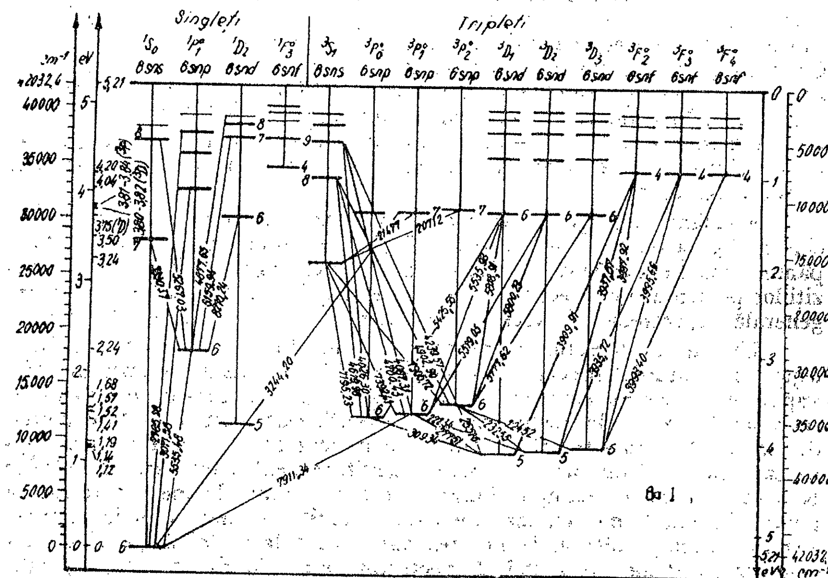


Fig. 10.5. — Diagrama nivelelor de energie pentru bariu.

electronic se cunoaşte pînă la P XII, pentru Mg I pînă la Co XVI, pentru Ca I pînă la Ni IX, pentru Sr I pînă la Mo V**. Pentru termenii primelor două şiruri, spectrele sînt analoge, pentru termenii celorlalte şiruri analogia este perturbată de tendinţa electronilor $(n-1)d$ de a se lega (o dată cu creşterea lui Z) mai puternic decît electronii ns ($n = 4$ pentru şirul care începe cu Ca I şi $n = 5$ pentru şirul ce începe cu Sr I); am mai semnalat o asemenea tendinţă pentru termenii şirurilor izoelectronice care încep cu atomii metalelor alcaline (vezi fig. 8.11, p. 281, pentru şirul care începe cu K I).

** Pentru Ba I se cunoaşte numai un singur spectru izoelectronic, La II, iar pentru Ra I se cunosc numai spectrele izoelectronice Ac II şi Th III.

§ 10.4. SPECTRELE ATOMILOR DE ZINC, CADMIU ȘI MERCUR

Spectrele atomilor Zn, Cd și Hg sînt foarte asemănătoare între ele. Acești atomi au energiile de excitare și de ionizare mai mari decît energiile de excitare și de ionizare ale atomilor metalelor alcalino-pămîntoase. Energiile lor de ionizare sînt apropiate de 10 eV. În partea de jos a tabelei 10.4 sînt prezentate datele pentru termenii P cei mai profunzi ai atomilor de Zn, Cd și Hg și pentru tranzițiile de rezonanță (10.20) și (10.21) între nivelele acestor termeni și termenul fundamental $ns^2\ {}^1S$. Despicarea de tripleți și intensitatea liniei de rezonanță de intercombinație crește de la Zn la Hg. Pentru mercur, această linie — binecunoscuta linie ultravioletă din spectrul mercurului — este cea mai intensă din spectru; ei i-au fost consacrate numeroase cercetări.

Asemănarea pregnantă dintre schemele nivelelor Zn, Cd și Hg rezultă clar din figura 10.6, analogă cu fig. 10.2 pentru atomii metalelor alcalino-pămîntoase. În figurile 10.7—10.9 sînt prezentate diagramele nivelelor și tranzițiilor pentru atomii fiecăruia dintre cele trei elemente în parte. Structura generală a spectrelor este aceeași ca la atomii metalelor alcalino-pămîntoase.

Un interes deosebit îl prezintă spectrul atomului de mercur atît în legătură cu studiul proceselor fizice care au loc în cazul excitării optice a vaporilor de mercur (vezi §1.3), cît și mai ales în legătură cu utilizarea pe scară largă a izvoarelor de lumină în care se utilizează luminescența vaporilor de mercur. Diversele tipuri de lămpi cu mercur se utilizează pentru obținerea radiației ultraviolete de mare intensitate pentru excitarea spectrelor Raman ș. a. m. d. Lămpile luminescente cu vapori de mercur (utilizate pentru iluminat) emit, cu ocazia excitării atomilor de mercur în descărcarea electrică, radiația ultravioletă de rezonanță, care, la rîndul său, excită fluorescența (în domeniul vizibil al spectrului) luminoforului depus pe pereții lămpii.

Vom analiza spectrul atomului de mercur ceva mai în amănunt, pornind de la considerarea liniilor de rezonanță 2 537 și 1 850 Å, pentru care lungimile de undă exacte sînt date în tabela 10.4.

Intensitatea foarte mare a liniei de rezonanță 2 537 Å (corespunzătoare, așa cum am văzut, tranziției de intercombinare $6s^2\ {}^2S_0 - 6s6p\ {}^3P_1^0$, prescurtat $6\ {}^1S_0 - 6\ {}^3P_1^0$) este legată de faptul că condițiile de excitare pentru această linie sînt destul de favorabile, deși probabilitatea tranziției respective este ceva mai mică decît în cazul tranzițiilor fără nerespectarea regulilor de selecție $\Delta S=0$; valoarea ei este $0{,}93\cdot 10^7\ s^{-1}$ (timpul de viață $\tau=1{,}08\cdot 10^{-7}$ s, adică aproximativ o zecime de milionime dintr-o secundă). Această linie se obține nu numai pe seama excitării directe a nivelului $6\ {}^3P_1^0$ cu energia de excitare 4,89 eV, dar și pe seama altor procese de excitare. O dată cu nivelul $6\ {}^3P_1^0$, în descărcare se excită în mod direct nivelele metastabile $6\ {}^3P_0$ și $6\ {}^3P_2^0$ ale aceluiași termen cu energii de excitare apropiate (4,67 și 5,46 eV). Probabilitatea tranziției neradiative de pe aceste nivele pe nivelul fundamental $6\,{}^1S_0$ este mică datorită faptului că în acest caz trebuie să se transforme

în energie cinetică o energie apreciabilă, de ordinul a 5 eV (vezi § 5.4, p. 173); cu ocazia ciocnirilor se excită cu o probabilitate considerabilă nivelul $6^3P_1^0$, tranziția de pe nivelul $6\ {}^3P_2^0$ pe acesta fiind legată de o cedare de

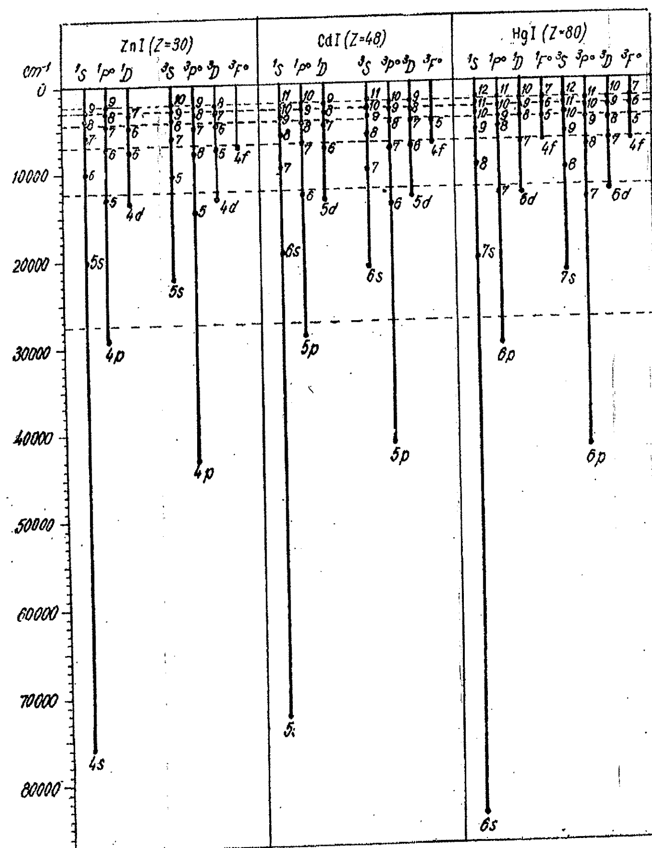


Fig. 10.6. — Nivelele de energie ale atomilor de zinc, cadmiu și mercur.

energie de 0,57 eV, iar de pe nivelul $6\ {}^3P_0^0$ de primirea unei energii de 0,20 eV (care se ia pe seama energiei termice în timpul ciocnirilor). De pe nivelele excitate mai înalte ale atomului de mercur au loc tranziții atît pe nivelul ${}^3P_1^0$, cît și pe nivelele ${}^3P_0^0$ și ${}^3P_2^0$, și, în ultimă instanță, numărul proceselor care se încheie prin emiterea liniei 2 537 Å se constată a fi destul de mare.

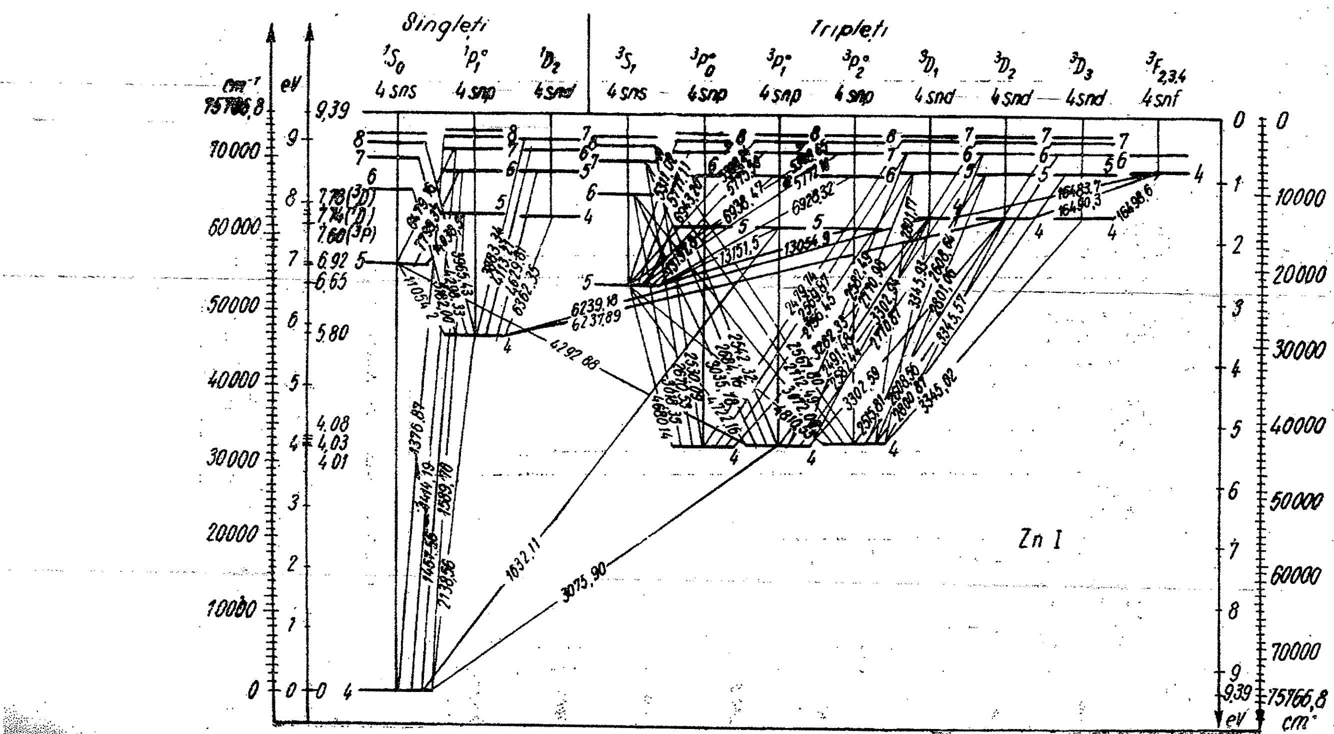


Fig. 10.7. — Diagrama nivelelor de energie pentru zinc,

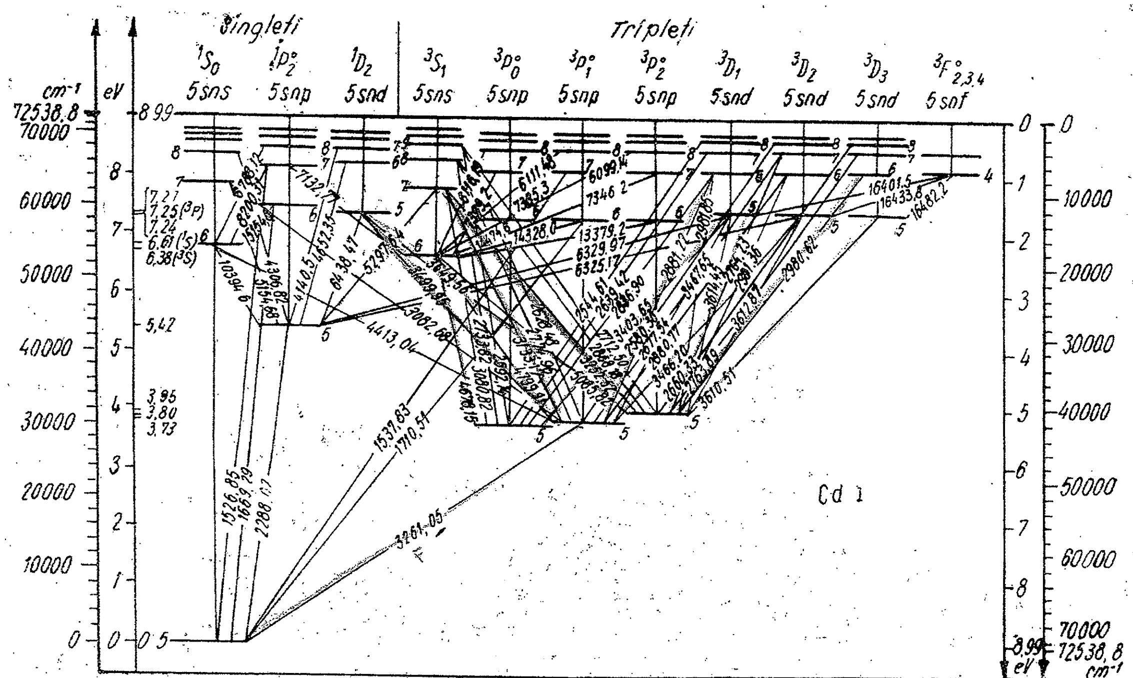


Fig. 10.8. — Diagrama nivelelor de energie pentru cadmiu.

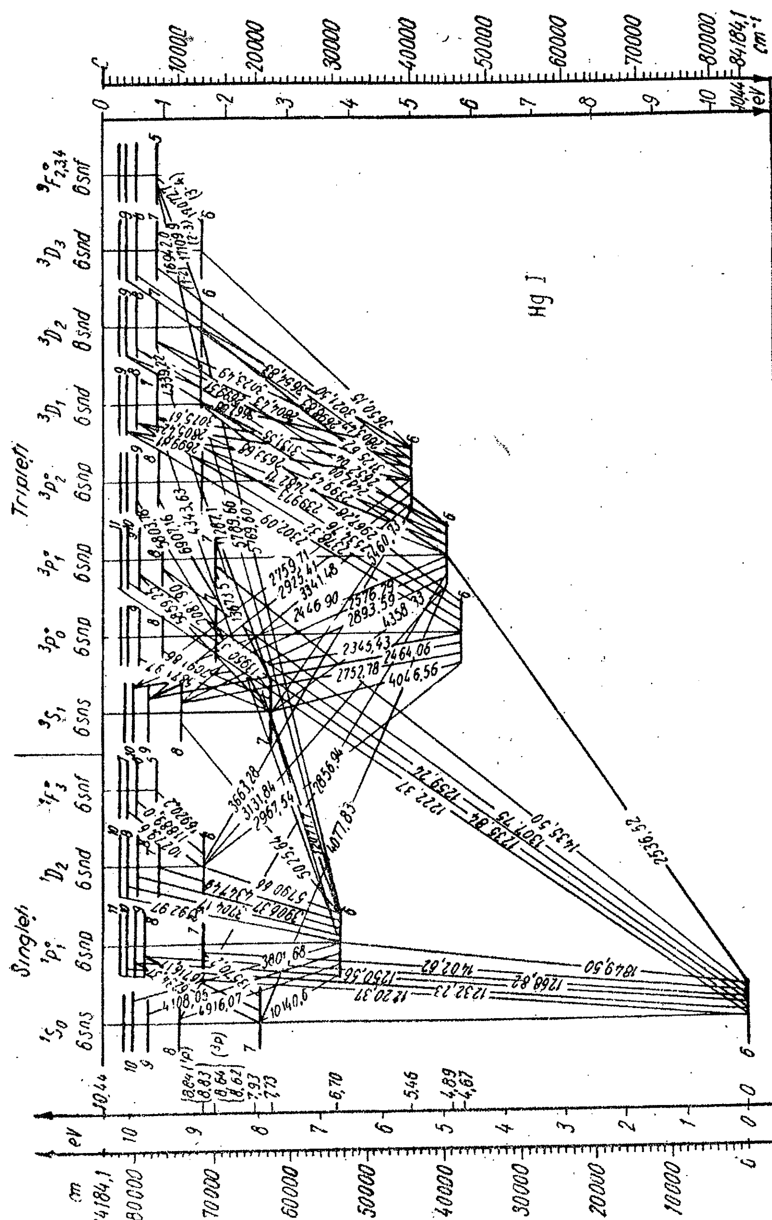


Fig. 10.9. — Diagrama nivelelor de energie pentru mercur.

O probabilitate de tranziție foarte mare, apropiată de $10^9\ s^{-1}$ ($\tau \approx 10^{-9}$ s) are linia de rezonanță 1 850 Å. Intensitatea ei este apreciabilă, însă, practic vorbind, în lămpile de cuarț cu mercur această linie este mult atenuată din cauza absorbției pronunțate a regiunii respective din spectru în cuarț. Această linie este puternic absorbită și în aer.

Fig. 10.10. — Despicarea de tripleți a termenilor atomului de mercur.

Linii destul de intense se obțin în domeniul vizibil al spectrului cu ocazia tranzițiilor dintre nivelele excitate. Cu ocazia tranziției de pe nivelul $6s7s\ ^3S_1$ pe cele trei nivele ale termenului $6s6p\ ^3P^0_J$ apar liniile

$$\left.\begin{array}{l} 6\ ^3P^0_2 - 7\ ^3S_1\ \ 5\,460{,}73\ \text{Å}, \\ 6\ ^3P^0_1 - 7\ ^3S_1\ \ 4\,358{,}33\ \text{Å}, \\ 6\ ^3P^0_0 - 7\ ^3S_1\ \ 4\,046{,}56\ \text{Å}. \end{array}\right\} \qquad (10.24)$$

Acestea sînt trei dintre cele mai strălucitoare linii ale spectrului mercurului din regiunea vizibilă: verde, albastră și violetă. Linia albastră 4 358 Å se utilizează foarte frecvent pentru excitarea spectrelor Raman.

În domeniul ultraviolet al spectrului este situat tripletul care apare cu ocazia tranzițiilor de pe nivelele termenului $6s6d\ ^3D$ pe nivelele termenului $6s6p\ ^3P^0$. El este format din șase linii, dispuse în trei grupe: 3 662,88, 3 654,83, 3 650,15 Å (trei linii), 3 131,55, 3 125,67 Å (două linii) și 2 967,54 Å (o singură linie). Acest lucru este condiționat de micimea despicării termenului

6^3D în comparație cu termenul $6\ {}^3P^0$. Despicarea de tripleți a termenilor și totalitate liniilor ce se obțin sînt arătate în figura 10.10. Avem de-a face cu un reușit exemplu de triplet evident. Menționăm că regula intervalelor se respectă numai aproximativ atît pentru termenul $6\ {}^3P^0$, cît și pentru termenul $6\ {}^3D$: pentru termenul $6\ {}^3P^0$ ${}^3P_1^0 - {}^3P_0^0 : {}^3P_2^0 - {}^3P_1^0 = 0{,}83 : 2{,}17$ în loc de $1 : 2$, iar pentru termenul $6\ {}^3D$ ${}^3D_2 - {}^3D_1 : {}^3D_3 - {}^3D_2 = 1{,}84 : 3{,}16$ în loc de $2 : 3$.

În domeniul vizibil al spectrului este situată o serie de linii intense aparținînd sistemului de singleți: liniile care apar cu ocazia tranzițiilor $6s6p\ {}^2P_1^0 - 6snd\ {}^1D_2$ formînd o serie analogă cu seria difuză a metalelor alcaline și liniile care apar cu ocazia tranzițiilor $6s6p\ {}^1P_1^0 - 6sns\ {}^1P_0 - 6sns\ {}^1S_0$ formînd o serie analogă cu seria fină a metalelor alcaline. Prima linie din seria a doua, $6s6p\ {}^1P_1^0 - 6s7s\ {}^1S_0$, $\lambda = 10\,140{,}6$ Å, se situează în domeniul infraroșu, ca și o serie de alte linii din spectrul mercurului.

Intense sînt liniile de intercombinație: 3 663,28 Å, care apare cu ocazia tranziției $6s6p\ {}^3P_2^0 - 6s6d\ {}^1D_2$; 4 077,83 Å, care apare cu ocazia tranziției $6s6p{}^3P_1^0 - 6s7s{}^1S_0$; 5 789,66 și 5 769,60 Å, care apar cu ocazia tranzițiilor $6s6p{}^1P_1^0 - 6s6d{}^3D_1$ și $6s6p{}^3P_1^0 - 6s6d{}^1D_2$.

În tabela 10.5 sînt prezentate datele pentru cele mai intense linii situate în domeniile vizibil și ultraviolet apropiat ale spectrului mercurului. Datele privind intensitățile care depind în mare măsură de condițiile de excitare sînt numai orientative.

În afara liniilor situate în domeniile vizibil și ultraviolet apropiat din spectru, atomul de mercur are linii situate în domeniul ultravioletului de vid și care reprezintă termenii superiori ai seriei $6s^2\ {}^1S_0 - 6snp\ {}^3P_1^0$ și $6s^2\ {}^1S_0 - 6snp\ {}^1P_1^0$, ai căror primi termeni sînt liniile de rezonanță 2 537 și 1 850 Å.

Tabela 10.5

Cele mai intense linii ale spectrului mercurului în domeniile vizibil și ultraviolet apropiat

Notații	Lungimea de undă λ (în aer), Å	Numărul de undă ν, în cm⁻¹	Intensitatea	Tranziții: Notația completă	Tranziții: Notația prescurtată	Energia de excitare, în eV
a	5790,65	17264,394	20	$6s6p{}^1P_1^0 - 6s6d{}^1D_2$	$6{}^1P_1^0 - 6{}^1D_2$	8,84
	7589,66	17267,376		$6s6p{}^1P_1^0 - 6s6d{}^3D_1$	$6{}^1P_1^0 - 6{}^3D_1$	
b	5769,60	17327,439	40	$6s6p{}^1P_1^0 - 6s6d{}^3D_2$	$6{}^1P_1^0 - 6{}^3D_2$	8,85
c	5460,73	18307,479	100	$6s6p{}^3P_2^0 - 6s7s{}^3S_1$	$6{}^3P_2^0 - 7{}^3S_1$	7,73
d	4916,07	20335,809	15	$6s6p{}^1P_1^0 - 6s8s{}^1S_0$	$6{}^1P_1^0 - 8{}^1S_0$	9,22
e	4358,33	22938,083	100	$6s6p{}^3P_1^0 - 6s7s{}^3S_1$	$6{}^3P_1^0 - 7{}^3S_1$	7,73
f	4347,49	22995,283	12	$6s6p{}^1P_1^0 - 6s7d{}^1D_2$	$6{}^1P_1^0 - 7{}^1D_2$	9,55
i	4077,83	24515,877	30	$6s6p{}^3P_1^0 - 6s7s{}^1S_0$	$6{}^3P_1^0 - 7{}^1S_0$	7,93
k	4046,56	24705,376	100	$6s6p{}^3P_0^0 - 6s7s{}^3S_1$	$6{}^3P_0^0 - 7{}^3S_1$	7,73
m	3906,37	25591,954	20	$6s6p{}^1P_1^0 - 6s8d{}^1D_2$	$6{}^1P_1^0 - 8{}^1D_2$	9,88
c	3663,28	27290,205	40	$6s6p{}^3P_2^0 - 6s6d{}^1D_2$	$6{}^3P_2^0 - 6{}^1D_2$	8,84
	3662,88	27293,187		$6s6p{}^3P_2^0 - 6s6d{}^3D_1$	$6{}^3P_2^0 - 6{}^3D_1$	
p	3654,83	27353,243	50	$6s6p{}^3P_2^0 - 6s6d{}^3D_2$	$6{}^3P_2^0 - 6{}^3D_2$	8,85
q	3650,15	27388,334	100	$6s6p{}^3P_2^0 - 6s6d{}^3D_3$	$6{}^3P_2^0 - 6{}^3D_3$	8,86

Tabela 10.6

Liniile spectrului mercurului în domeniul ultravioletului de vid

Lungimea de undă λ (în vid), Å	Numărul de undă ν, în cm⁻¹	Tranziții	Energia de excitare, în eV
1435,5031	69661,990	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s7p\ {}^3P_1^0$	8,64
1402,6190	71295,198	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s7p\ {}^1P_1^0$	8,84
1307,7509	76467,160	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s8p\ {}^3P_1^0$	9,48
1268,8247	78813,095	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s8p\ {}^1P_1^1$	9,77
1259,2418	79412,863	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s9p\ {}^3P_1^0$	9,85
1250,5637	79963,938	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s9p\ {}^1P_1^0$	9,91
1235,8371	80916,814	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s10p\ {}^3P_1^0$	10,03
1232'2293	81153,724	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s10p\ {}^1P_1^0$	10,06
1222,3711	81808,217	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s11p\ {}^3P_1^0$	10,14
1220,3672	81942,551	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s11p\ {}^1P_1^0$	10,16
1213,9035	82378,874	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s12p\ {}^3P_1^0$	10,21
1212,6478	82464,176	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s12p\ {}^1P_1^0$	10,22
1208,2242	82766,094	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s13p\ {}^3P_1^0$	10,26
1207,3784	82824,075	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s13p\ {}^1P_1^0$	10,27
1203,6273	83082,194	$6s^2\ {}^1S_0 - 6s14p\ {}^1P_1^0$	10,30

În tabela 10.6 sînt arătate datele corespunzătoare acestor linii după Herzberg [252]. Frecvențele tranzițiilor sînt determinate cu mare precizie pe baza principiului de intercombinație cu utilizarea valorilor exacte ale lungimilor de undă pentru liniile din ultravioletul apropiat, vizibil și infraroșu; de exemplu, $6\ {}^1S_0 - 12\ {}^1P_1^0 = (6\ {}^1S_0 - 6\ {}^3P_1^0) + (6\ {}^3P_1^0 - 7\ {}^3S_1) + (7\ {}^3S_1 - 12\ {}^1P_1^0) = 39\,412{,}464 + 22\,938{,}083 + 30\,028{,}327 = 82\,378{,}874$ cm⁻¹. Datorită preciziei deosebite a datelor obținute pe această cale, Herzberg a reușit să găsească, prin comparare cu liniile mercurului din domeniul 1 200—1 230 Å valoarea foarte exactă a lungimii de undă a liniei L_α pentru deuteriu (vezi §6.6, p. 232).

§ 10.5. TERMENI DEPLASAȚI

Așa cum s-a menționat chiar de la începutul capitolului (p. 327), în afara cazului de excitare a unuia dintre electronii s din configurația normală ns^2 este posibil și cazul excitării simultane a ambilor electroni. În același timp, în general vorbind, pentru ambii electroni l diferă de zero și ansamblurile de termeni pentru configurația excitată corespunzătoare sînt mai complicate decît în cazul configurațiilor de tipul $nsn'l$ care dau doi termeni ${}^1L$ și ${}^3L$. În conformitate cu tabela 9.1 (p. 293), pentru configurațiile pp și dp se obțin triade, iar pentru configurațiile dd și fd pentade de termeni de singleți și tripleți.

Ca exemplu vom analiza mai în amănunțit cazul Ca cu configurația normală $4s^2$, a cărui schemă de nivele este arătată în figura 10.11. În afară de nivelele configurațiilor de tipul $4snl$ sînt arătate nivelele configurațiilor

de tipul $3dns$, $3dnp$, $3dnd$ și $4pnp$. Dintre aceste configurații, cele mai profunde sînt configurațiile $3d4p$ și $4p^2$. Primei îi corespund triadele de termeni $^1PDF^0$ și $^3PDF^0$, celei de-a doua, ca fiind formată din electroni echivalenți, termeni $^1SD^3P$. Toate nivelele acestor termeni au fost determinate. Apoi sînt posibile configurațiile $3d^2$ și $3d5s$, situate mai sus; parte din nivelele acestora au fost de asemenea puse în evidență. Sînt posibile și configurații situate și mai sus, care se obțin cu ocazia unei excitări suficient de mari. Nivelele lor se situează dincolo de *limita de ionizare* corespunzătoare excitării monoelectronice. Dacă unul dintre electroni rămîne în stare de excitare neschimbată (diferită de cea normală), iar cel de-al doilea electron se excită din ce în ce mai intens, se obține un sistem de termeni care converge spre noua limită de ionizare, situată deasupra limitei de ionizare pentru excitarea monoelectronică. Pornind de la configurația $3d4p$ și păstrînd un electron în starea $3d$, putem obține prin excitarea celui de-al doilea electron următoarele configurații:

$$\left.\begin{array}{l} 3d5p\ \ 3d6p\ \ 3d7p\ \ldots \text{ de tipul } 3dnp, \\ 3d^2\ \ 3d4d\ \ 3d4d\ \ldots \text{ de tipul } 3dnd, \\ 3d5s\ \ 3d6s\ \ 3d7s\ \ldots \text{ de tipul } 3dns. \end{array}\right\} \quad (10.25)$$

Cînd n tinde spre infinit, nivelele converg spre limita de ionizare, corespunzătoare ionului Ca (Ca II), însă nu în starea normală $4s\ ^2S_{1/2}$, ci în starea $3d^2D$. Această limită se situează mai sus, cu o valoare egală cu energia de excitare $3d\ ^2D - 4s\ ^2S$ Ca II, egală aproximativ cu 13 700 cm^{-1}. În schema din figura 10.11 este arătată așezarea limitei și sînt indicați termenii care converg spre ea; prin cerculețe pline sînt notate nivelele care au putut fi observate, iar prin cerculețe albe așezarea orientativă a nivelelor care nu au putut fi observate.

În particular prezintă interes succesiunea termenilor $3dnd$ ($n = 3, 4, 5, 6$). Tocmai în cazul Ca, Russell și Saunders au reușit să stabilească pentru prima oară existența nivelelor situate dincolo de limita de ionizare, pentru termenii $3dnd$ ($n = 3, 4, 5, 6$). Ei au determinat prin extrapolare poziția noii limite de ionizare, găsind-o cu 13 960 cm^{-1} mai sus de limita excitării monoelectronice, în bună concordanță cu valoarea energiei de excitare $3d\ ^2D - 4s\ ^2S$ pentru Ca II.

În afara configurațiilor pentru care unul dintre electroni rămîne în starea $3d$ în cazul excitării, sînt posibile, în principiu, configurații pentru care unul dintre electroni rămîne în starea $4p$, așa cum se arată în schema din figura 10.11, în dreapta. Nivelele respective nu au putut fi însă determinate pînă în prezent. Ele trebuie să conveargă spre o limită și mai înaltă $4p\ ^2P$ Ca II.

Pentru prescurtare se obișnuiește să se însemne cu semnul „prim" simbolul electronului excitat care dă nivele ce converg spre limitele situate deasupra primei limite de ionizare. Convergerea spre a doua limită se notează cu un singur semn „prim", convergerea spre a treia limită cu „secund" ș.a.m.d. De exemplu, pentru Ca, configurațiile

$$3d\,(^2D)\,ns\,;\ 3d\,(^2D)\,np\,;\ 3d\,(^2D)nd \text{ și } 4p\,(^2P)\,np$$

se notează prescurtat ns', np', nd' și, respectiv, np''. Simbolul din paranteze indică, ca de obicei, termenul inițial, în cazul de față termenul Ca II. În scrierea prescurtată, termenul $3d(^2D)5p\ ^3F^0$ se scrie $5p'\ ^3F^0$, termenul $4p(^2P)np\ ^3D$ se scrie $np''\ ^3D$ ș.a.m.d.

Termenii care converg spre limite situate mai sus de prima limită de ionizare se numesc *deplasați*. Aceste limite corespund nivelelor consecutive ale atomului ionizat, iar în cazul atomului deja ionizat nivelelor atomului al cărui grad de ionizare este mai mare cu o unitate. Fiecare succesiune de termeni deplasați converge astfel spre o anumită limită a cărei poziție este determinată de suma energiilor de ionizare a atomului dat și a energiei de excitare a ionului care ia naștere cu ocazia ionizării.

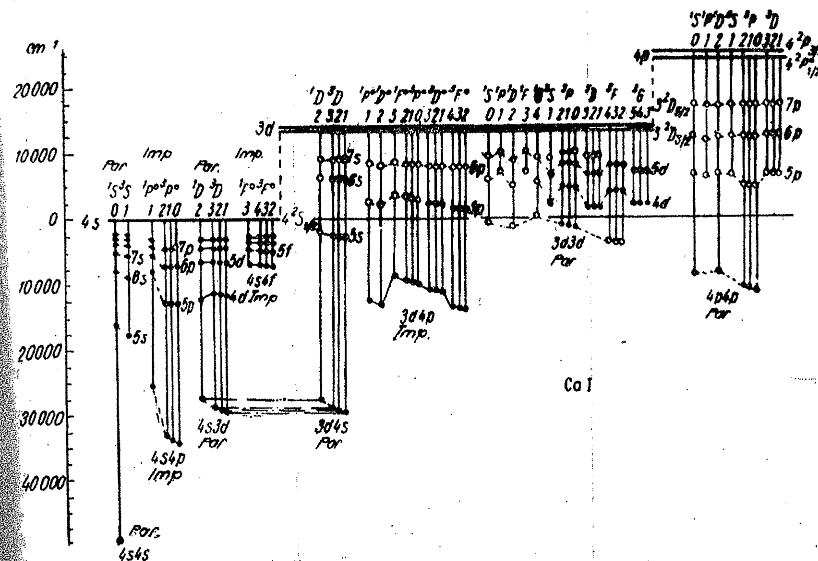


Fig. 10.11. — Schema nivelelor de energie pentru calciu.

La raportarea seriilor de nivele la o anumită limită trebuie avută în vedere și despicarea de multipleți a termenilor ionului. De exemplu, pentru calciu, limitele de ionizare $3d\ ^2D$ și $4p\ ^2P$, arătate în figura 10.11, sînt duble, datorită faptului că termenii ^2D și ^2P sînt termeni de dubleți. În primul caz avem două limite $^2D_{3/2}$ și $^2D_{5/2}$ cu o despicare de 60,69 cm^{-1}, în cel de-al doilea caz două limite $^2P_{1/2}$ și $^2P_{3/2}$ cu o despicare de 222,88 cm^{-1}. Dacă se ține seama de valorile lui J pentru nivelele termenilor de multipleți, care formează succesiunea ce converge spre o anumită limită, putem determina care nivele anume vor converge spre diversele componente ale acestei limite.

De exemplu, pentru Si cu configurația normală $3s^23p^2$, spre limita $3s^23p\ ^2P^0_{3/2}$ converg — pentru configurațiile bielectronice $3s^23pns$ care dau termenii $^3P^0$ și $^1P^0$ — nivelele de singleți și nivelele termenilor de tripleți cu valorile cele mai mari ale lui J, iar spre limita $3s^23p\ ^2P^0_{1/2}$ celelalte nivele ale termenilor de tripleți; în felul acesta, spre limita $^2P^0_{1/2}$ converg nivelele $3pns\ ^3P^0_0$ și $3pns\ ^3P^0_1$, iar spre limita $^2P^0_{3/2}$ nivelele $3pns\ ^3P^0_2$ și $3pns\ ^1P^0_1$.

În cazul considerat, nivelele configurației $3pns$ sînt dispuse în ordinea $^3P_0^0$, $^3P_1^0$, $^3P_2^0$, $^1P_1^0$. Dependența de n a distanțelor dintre ele poate fi reprezentată grafic, așa cum se arată în figura 10.12. O dată cu creșterea lui n, distanța dintre nivelele $^3P_0^0$ și $^3P_1^0$ tinde spre zero și ele converg spre limita $^2P_{1/2}^0$, distanța dintre nivelele $^3P_2^0$ și $^1P_1^0$ tinde de asemenea spre zero și nivelele converg spre limita $^2P_{3/2}$; dimpotrivă, distanța $^3P_2^0 - {}^3P_1^0$ tinde spre valoarea constantă $^2P_{3/2}^0 - {}^2P_{1/2}^0$. Menționăm că aceasta corespunde trecerii de la cuplajul normal la cuplajul (j, j) (vezi § 11.3, p. 369).

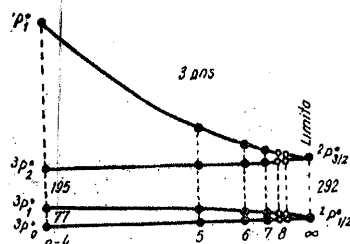


Fig. 10.12. — Dependența de numărul cuantic principal a dispunerii nivelelor $^3P^0$ și $^1P^0$ pentru siliciu.

Problema raportării nivelelor cu un anumit J la o anumită limită poate fi rezolvată și în cazuri mai complicate dacă se ține seama de așezarea nivelelor pentru configurația considerată în baza schemei de cuplaj (j, j) și de regula conform căreia ordinea nivelelor cu aceeași valoare a lui J nu trebuie să se schimbe o dată cu variația lui n.

Să analizăm acum tranzițiile pentru termenii deplasați.

Termenii deplasați pot să se combine atît cu termenii nedeplasați, cît și între ei. Cu această ocazie, cele mai intense sînt liniile corespunzătoare tranzițiilor *monoelectronice*, pentru care numărul cuantic l_1, al unuia dintre electroni variază cu ± 1, numărul cuantic l_2 al celui de al doilea electron rămînînd neschimbat:

$$\Delta l_1 = \pm 1, \quad \Delta l_2 = 0. \tag{10.26}$$

Un exemplu de asemenea tranziții între termeni deplasați și nedeplasați îl constituie tripleții caracteristici ai calciului:

$$\left.\begin{aligned} 3d4s\ {}^3D_{1,2,3} &- 3d4p\ {}^3F^0_{2,3,4} \\ 3d4s\ {}^3D_{1,2,3} &- 3d4p\ {}^3D_{1,2,3} \\ 3d4s\ {}^3D_{1,2,3} &- 3d4p\ {}^3P_{0,1,2} \end{aligned}\right\} \tag{10.27}$$

dintre care primul se situează în domeniul roșu al spectrului, iar ceilalți doi în domeniul verde.

Este important de menționat că nu toate nivelele deplasate situate deasupra primei limite de ionizare pot fi observate. Deseori cu ocazia tranzițiilor de pe nivele deplasate se obțin linii difuze. Asemenea situații se explică în mod natural dacă se ține seama de faptul că deasupra primei limite

de ionizare este situat spectrul energetic continuu, adiacent la această limită. În felul acesta, dincolo de limită se obțin *simultan* un spectru energetic discret și un spectru energetic continuu. În asemenea condiții există în principiu și o anumită probabilitate ca atomul excitat într-una din stările discrete cu o energie mai mare decît energia de ionizare să treacă din starea discretă în cea continuă, adică să se ionizeze: există deci posibilitatea de *autoionizare*.

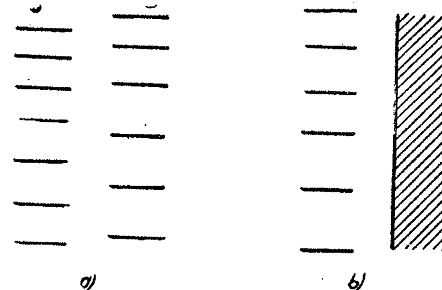


Fig. 10.13. — Două succesiuni de nivele: a — succesiuni discrete; b — succesiunea discretă și cea continuă.

În cazul existenței autoionizării, care constituie o tranziție neradiativă, se reduce timpul de viață al stării excitate; aceasta conduce, în conformitate cu relațiile generale (4.125), la o creștere a lărgimii nivelului discret de energie și la o lărgire corespunzătoare a liniilor spectrale care apar cu ocazia tranzițiilor de pe nivelul respectiv. Dacă probabilitatea de autoionizare este suficient de mare în comparație cu probabilitatea de tranziție radiativă, în general nivelul discret nu va fi observat.

Posibilitățile tranzițiilor neradiative din stări discrete în stări continue și probabilitățile acestor tranziții depind de proprietățile ambelor stări. În unele cazuri tranzițiile pot fi interzise, iar în altele puțin probabile și de asemenea ele nu se observă. În cazul unei probabilități mari a tranzițiilor neradiative are loc o lărgire considerabilă sau pur și simplu dispariția totală a liniilor spectrale respective.

Autoionizarea reprezintă un caz particular de „interacțiune" a nivelelor de energie. Dacă pentru un sistem atomic dat sînt posibile două tipuri de nivele de energie, de exemplu două serii de nivele discrete sau o serie discretă și alta continuă (fig. 10.13 a și b), nivelele cu aceeași energie sau cu energii apropiate pot „interacționa" între ele. Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, aceasta înseamnă că starea reală a sistemului reprezintă o suprapunere (superpoziție) de stări, corespunzătoare acestor nivele, și se caracterizează prin funcția de undă ψ, o combinație liniară a funcțiilor de undă ψ_1 și ψ_2 care descriu stările inițiale de două tipuri

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2. \tag{10.28}$$

Aici C_1 și C_2 sînt niște coeficienți ale căror pătrate ale modulelor, $|C_1|^2$ și $|C_2|^2$, dau probabilitățile de a găsi sistemul descris de funcția ψ în stările ψ_1 și, respectiv, ψ_2 și satisfac condiția

$$|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1. \tag{10.29}$$

23 – c. 168

În cazul suprapunerii dintre starea discretă și cea continuă cu aceleași energii, la o excitare a stării discrete descrise cu ajutorul funcției ψ_1, sistemul se află în realitate în starea descrisă de funcția ψ, descompunîndu-se cu o probabilitate cu atît mai mare, cu cît suprapunerea stărilor este mai mare, adică cu cît C_2 este mai mare.

Combinațiile liniare (10.28) se pot construi pentru nivele cu aceeași simetrie; numai asemenea nivele pot interacționa. În particular, pentru atomi, nivelele trebuie să aibă aceeași paritate (adică să aparțină la configurații cu aceeași paritate, fie pară, fie impară) și aceleași valori ale lui J, iar în cazul cuplajului normal și al acelorași valori L și S (în cazul cuplajului (j, j) — acelorași valori ale lui j_1 și j_2). În același timp, pentru nivele continue situate deasupra limitei de ionizare, simetria coincide cu simetria nivelelor ce constituie succesiunea care converge spre această limită.

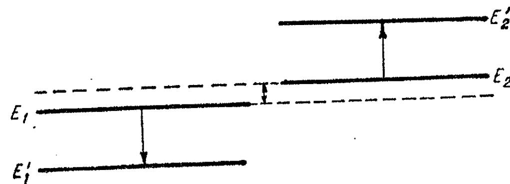


Fig. 10.14. — Interacțiunea a două nivele.

Menționăm că în cazul interacțiunii dintre două nivele discrete E_1 și E_2 $(E_1 \geqslant E_2)$ se obțin două nivele noi, descrise de funcțiile de undă ψ' și ψ'' de tipul (10.28)

$$\psi' = C_1' \psi_1 + C_2' \psi_2; \quad \psi'' = C_1'' \psi_1 + C_2'' \psi_2, \tag{10.30}$$

și avînd energiile $E_1' > E_1$ și $E_2' < E_2$, adică s-ar putea spune că nivelele „se resping" (fig. 10.14). Vorbindu-se despre deplasarea unui nivel ca urmare a interacțiunii lui cu un alt nivel, se utilizează termenul de *perturbare*. Se pot perturba între ele, în lumina celor spuse mai sus, numai nivele cu aceeași simetrie. Perturbarea este cu atît mai puternică, cu cît diferența inițială $E_1 - E_2$ este mai mică și maximă (celelalte condiții rămînînd aceleași) pentru nivele care inițial coincideau. În cazul unei interacțiuni puternice, cînd perturbarea reciprocă a nivelelor este considerabilă, coeficienții C_1 și C_2 se constată a fi de același ordin de mărime, suprapunerea stărilor este apreciabilă — stările „se amestecă".

În cazul interacțiunii dintre un nivel discret și unul continuu situat în apropierea primului — cu un continuu —, deplasările pot să nu fie observate; însă, ca și în cazul nivelelor discrete, la o interacțiune puternică suprapunerea stărilor este mare și ele se amestecă; și probabilitatea de tranziție din starea discretă în cea continuă este mare.

Drept exemplu de interacțiune a nivelelor de energie în cazul Ca I poate servi interacțiunea nivelelor configurației $4snd$ ($n = 4, 5, 6, \ldots$) cu nivelele configurațiilor $3dns$ ($n = 5, 6, 7, \ldots$) (fig. 10.15). Ambele succesiuni încep cu configurația $3d4s$, numai că în primul caz se excită electronul d, iar în cel de-al doilea caz electronul s. Nivelele $^3D_3$, $^3D_2$ și $^3D_1$, aparținînd configurației $3d5s$ situate sub limita de ionizare, interacționează cu nivelele corespunzătoare $^3D_3$, $^3D_2$ și $^3D_1$ (cu aceleași valori ale lui J) ale configurațiilor $4snd$, mai ales cu nivelele configurațiilor $4s8d$ și $4s9d$. Ca urmare a perturbărilor reciproce, despicarea pentru termenii de tripleți $4snd$ ^3D crește, iar pentru termenul de tripleți $3d5s$ ^3D scade, așa cum se arată în figură*. Termenul de tripleți $3d6s$ ^3D, care trebuie să fie situat mai sus de limita de ionizare, nu se observă. Aceasta se explică prin autoionizarea care are loc ca urmare a interacțiunii puternice dintre nivelele discrete ale acestui termen și continuul adiacent cu limita de ionizare și bucurîndu-se de aceeași simetrie ca și nivelele discrete ale configurațiilor $4snd$, a căror simetrie coincide cu simetria nivelelor configurației $3d6s$ (aceleași valori l_1, l_2 și L).

* Distanțele $^3D_3 - {}^3D_2$ pentru termenii $3dns$ ^3D, în lipsa perturbărilor, trebuie să tindă spre despicarea $^2D_{5/2} - {}^2D_{3/2}$, corespunzătoare limitei; vezi fig. 10.12 pentru termenii P ai Si (vezi p. 352).

Pentru nivelele termenilor de tripleți pari $3dnd$ ^3P situate deasupra limitei de ionizare (vezi 10.11), autoionizarea este puțin probabilă, deoarece spre această limită converg numai termenii impari $^3P^0$, și interacțiunea nivelelor discrete $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$ cu nivelele continue se poate realiza numai pe seama termenilor pari ^3S și ^3D convergenți spre limită, situație însoțită de nerespectarea regulii de selecție aproximative pentru numărul cuantic L. Tocmai de aceea se

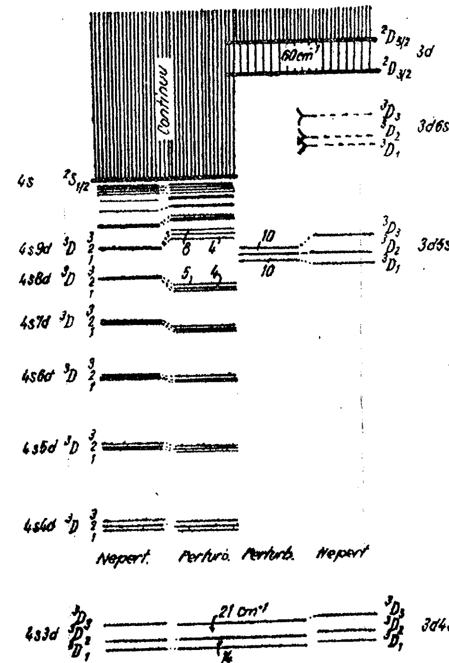


Fig. 10.15. — Interacțiunile nivelelor configurațiilor $4snd$ și $3dns$ pentru Ca I.

și obțin liniile fine observate experimental. Nivelul $3d4d$ $^3S_1$, situat mai sus de limită, interacționează cu continuul corespunzător succesiunii de nivele pare $4sns$ $^3S_1$ și tranzițiile de pe acest nivel (deși se observă) dau linii difuze.

Vedem astfel că autoionizarea este foarte probabilă atunci cînd avem aceleași valori pentru l_1 și l_2, pentru L și S (termenii $3d6s$ ^3D, simetria continuului ds ^3D), mai puțin probabilă atunci cînd avem aceleași valori pentru L și S, însă valori diferite pentru l_1 și l_2 (termenul $3d4d$ ^3S, simetria continuului ss ^3S) și încă mai puțin probabilă atunci cînd avem aceleași valori S și valori diferite pentru l_1, l_2 și pentru L (termenii $3dnd$ ^3P, simetria continuului ss ^3S și sd ^3D).

11

Spectrele atomilor cu pături p complete sau în curs de completare

§ 11.1 CARACTERIZAREA GENERALĂ A SPECTRELOR ATOMILOR CU PĂTURI p ÎN CURS DE COMPLETARE

Completarea păturilor p are loc la elementele cuprinse între B și Ne din perioada a doua, între Al și Ar din perioada a treia, între Ga și Kr din perioada a patra, între In și Xe din perioada a cincea și, în sfîrșit, între Te și Rn din perioada a șasea.

Configurațiile normale ale acestor elemente sînt de forma ns^2np^k, unde n variază între 2 și 6, iar k între 1 și 6; ele sînt arătate în tabela 11.1. În ultima coloană din tabelă sînt indicate nivelele fundamentale; pentru atomii cu configurații normale complementare, termenii fundamentali sînt aceiași, însă diferă prin ordinea nivelelor: termenii ^2P și ^3P pentru configurațiile np și np^2 sînt normali (nivelele fundamentale $^2P_{1/2}$ și $^3P_0$), iar pentru configurațiile np^5 și np^4 sînt inversați (nivelele fundamentale $^2P_{3/2}$ și $^3P_2$), vezi §9.5, p. 312. Multiplicitatea maximă a termenului fundamental se obține pentru configurația np^3, atunci cînd pătura p este completată exact pînă la jumătate (vezi p. 306).

În tabelă sînt indicate de asemenea valorile energiilor de ionizare. Energiile de ionizare și, în mod corespunzător, scara nivelelor de energie și a spectrelor cresc pentru o valoare dată a lui n o dată cu creșterea numărului electronilor p. Numai pentru atomii cu patru electroni p energiile de ionizare se deosebesc puțin de energiile de ionizare corespunzătoare atomilor cu trei electroni p. O dată cu creșterea lui n, energiile de ionizare și scara spectrelor se micșorează destul de mult la o variație a lui n de la 2 la 3, iar după aceea descresc, însă mult mai lent; pentru atomii cu un singur electron p energiile de ionizare sînt practic constante.

Completarea păturii p la toate elementele considerate are loc perfect regulat și structura spectrelor pentru atomii tuturor elementelor grupei cu același număr de electroni p este destul de asemănătoare. Existența unor electroni p echivalenți conduce la apariția unor ansambluri caracteristice de termeni, arătați în tabela 9.4, și anume a termenilor $^1SD^3P$ pentru configurațiile np^2 și np^4 și a termenilor $^2PD^0\,^4S^0$ pentru configurațiile np^3.

Tabela 11.1

Configurațiile normale ale elementelor cu pături *p* în curs de completare

Numărul electronilor *p*	$n = 2$ Z	Elementul	Configurația normală	Energia de ionizare în eV	$n = 3$ Z	Elementul	Configurația normală	Energia de ionizare în eV	$n = 4$ Z	Elementul	Configurația normală	Energia de ionizare în eV	$n = 5$ Z	Elementul	Configurația normală	Energia de ionizare în eV	$n = 6$ Z	Elementul	Configurația normală	Energia de ionizare în eV	Nivelul fundamental
1	5	B	$2s^22p$	8,30	13	Al	$3s^23p$	5,98	31	Ga	$4s^24p$	6,00	49	In	$5s^25p$	5,78	81	Tl	$6s^26p$	6,11	$^2P^0_{1/2}$
2	6	C	$2s^22p^2$	11,26	14	Si	$3s^23p^2$	8,15	32	Ge	$4s^24p^2$	7,88	50	Sn	$5s^25p^2$	7,34	82	Pb	$6s^26p^2$	7,42	$^3P_0$
3	7	N	$2s^22p^3$	14,53	15	P	$3s^23p^3$	10,48	33	As	$4s^24p^3$	9,81	51	Sb	$5s^25p^3$	8,64	83	Bi	$6s^26p^3$	7,29	$^4S^0_{3/2}$
4	8	O	$2s^22p^4$	13,61	16	S	$3s^23p^4$	10,36	34	Se	$4s^24p^4$	9,75	52	Te	$5s^25p^4$	9,01	84	Po	$6s^26p^4$	8,43	$^3P_2$
5	9	F	$2s^22p^5$	17,42	17	Cl	$3s^23p^5$	13,01	35	Br	$4s^24p^5$	1,84	53	J	$5s^25p^5$	10,45	85	At	$6s^26p^5$	?	$^2P^0_{3/2}$
6	10	Ne	$2s^22p^6$	21,56	18	Ar	$3s^23p^6$	15,76	36	Kr	$4s^24p^6$	14,00	54	Xe	$5s^25p^6$	12,13	86	Rn	$6s^26p^6$	10,75	$^1S_0$

Tabela 11.2

Termenii configurațiilor $np^kn'l'$

Configurațiile	Termenul inițial	Electronul ce se adaugă $n's$		$n'p$		$n'd$		$n'f$	
np și np^5	$^2P^0$	$^1P^0$	$^3P^0$	^1SPD	^3SPD	$^1PDF^0$	$^3PDF^0$	^1DFG	^3DFG
np^2 și np^4	^1S, ^1D	^2S, ^2D		$^2P^0$, $^2PDF^0$		^2D, ^2SPDFG		$^2F^0$, $^2PDFGH^0$	
	^3P	^2P	^4P	$^2SPD^0$	$^4SPD^0$	^2PDF	^4PDF	$^2DFG^0$	$^4DFG^0$
np^3	$^2P^0$	$^1P^0$	$^3P^0$	^1SPD	^3SPD	$^1PDF^0$	$^2PDF^0$	^1DFG	^3DFG
	$^2D^0$	$^1D^0$	$^3D^0$	^1PDF	^3PDF	$^1SPDFG^0$	$^3SPDFG^0$	^1PDFGH	^3PDFGH
	$^4S^0$	$^3S^0$	$^5S^0$	^3P	^4P	$^3D^0$	$^5D^0$	^3F	^5F

Calculul teoretic conduce la următoarele expresii pentru energiile termenilor * :

Configurațiile np^2 și np^4	Configurația np^3	
$E(^1S) = +\,12F_2,$	$E(^2P^0) = +\,6F_2,$	
$E(^1D) = +\,\ 3F_2,$	$E(^2D^0) = 0,$	(11.1)
$E(^3P) = -\,\ 3F_2,$	$E(^4S^0) = -\,9F_2,$	

unde F_2 pentru un atom sau ion este constant. F_2 caracterizează repulsia electrostatică a electronilor și este esențialmente pozitiv, de aceea termenii ^3P și $^4S^0$ sînt termenii cei mai profunzi.

În conformitate cu (11.1) avem

$$\frac{E(^1S) - E(^1D)}{E(^1D) - E(^3P)} = \frac{3}{2} = 1{,}50\,; \quad \frac{E(^2P^0) - E(^2D^0)}{E(^2D^0) - E(^4S^0)} = \frac{2}{3} = 0{,}67. \quad (11.2)$$

Ordinea de așezare a termenilor satisface regulile generale (vezi § 9.2, p. 294) : termenii cu o multiplicitate mai mare se așază mai adînc, iar dintre termenii cu o multiplicitate dată, mai profunzi sînt termenii cu L mai mare. Relațiile (11.2) sînt satisfăcute numai aproximativ și, în același timp, cu atît mai puțin cu cît abaterile de la cuplajul normal sînt mai mari, cuplaj în ipoteza căruia sînt deduse formulele (11.1) ; pentru exemple numerice, vezi mai jos, p. 365.

O dată cu adăugarea unui electron neechivalent $n'l'$ la configurațiile np^k apar ansambluri de termeni arătate în tabela 11.2 ; din fiecare termen inițial $^{\varkappa}L$ al configurației np^k se obține unul sau mai mulți termeni ; în cazul excitării electronului $n'l'$ (o dată cu creșterea lui n'), acești termeni converg spre limita corespunzătoare $np^k\,{}^{\varkappa}L$. Pentru configurația rezultantă, așezarea termenilor corespunde așezării termenilor inițiali ; de observat că termenii cu multiplicitatea $\varkappa' = \varkappa + 1$ se situează mai profund decît termenii cu $\varkappa' = \varkappa - 1$ (vezi p. 308) ; de exemplu, în cazul configurației $np^3n's$, din termenul $^4S_0$ iau naștere termenii $^5S^0$ și $^3S^0$, dintre care primul este situat mai jos și reprezintă termenul cel mai profund al configurației date.

O importanță apreciabilă o are paritatea configurațiilor np^k și $np^k\,n'l'$. Dat fiind că electronii p sînt impari (vezi § 7.5, p. 250), configurația np^k pentru un k par este pară, iar pentru unul impar este impară. Adăugarea unor electroni s și d pari nu modifică paritatea, iar adăugarea unor electroni p și f impari o schimbă. Avem astfel configurațiile pare (valorile lui n și n' au fost omise)

$$p^2,\ p^4,\ p^2s,\ p^4s,\ p^2d,\ p^4d,\ pp,\ p^3p,\ p^5p,\ pf,\ p^3f,\ p^5f \qquad (11.3)$$

și configurațiile impare

$$p,\ p^3,\ p^5,\ ps,\ p^3s,\ p^5s,\ pd,\ p^3d,\ p^5d,\ p^2p,\ p^4p,\ p^2f,\ p^4f. \qquad (11.4)$$

* Vezi [14], p. 193 ; energiile sînt indicate față de centrul de greutate al tuturor termenilor configurației.

În conformitate cu regulile de selecţie (4.153), nivelele configuraţiilor pare se combină cu nivelele celor impare, de aceea sînt permise tranziţii de tipul $np^k - np^{k-1}n's$, $np^k - np^{k-1}n'd$ şi interzise tranziţiile de tipul $np^k - np^{k-1}n'p$, $np^k - np^{k-1}n'f$.

În cunoscutele tabele de nivele de energie ale atomului întocmite de C. Moore [122], valorile numerelor de undă ale nivelelor de energie pare sînt scrise cu caractere drepte, iar cele ale nivelelor impare cu caractere cursive, ceea ce permite dintr-o dată să găsim, ţinînd seama de regula de selecţie $\Delta J = 0, \pm 1$, combinaţiile de nivele cărora le corespund tranziţii permise.

Structura spectrelor se modifică o dată cu creşterea numărului electronilor p din configuraţia normală np^k. Această structură depinde esenţial atît de proprietăţile configuraţiei normale ns^2np^k, cît şi de proprietăţile configuraţiilor excitate de tipul $ns^2np^{k-1}n'l'$ şi de tipul $nsnp^kn'l'$, care se obţin cu ocazia excitării electronilor np şi, respectiv, ns; în acelaşi timp, o dată cu creşterea lui k, rolul configuraţiilor $nsnp^kn'l'$ se micşorează. Pentru un număr dat de electroni p, o dată cu creşterea lui n, adică cu ocazia trecerii la elemente mai grele, creşte mărimea despicării de multipleţi şi, în mod corespunzător, creşte intensitatea liniilor de intercombinaţie.

Mai jos sînt analizate consecutiv spectrele atomilor şi ionilor cu un număr diferit de electroni p ($k = 1$, $k = 2, 3, 4$, $k = 5$ şi $k = 6$).

§ 11.2. SPECTRELE ATOMILOR CU UN SINGUR ELECTRON EXTERIOR p

Pentru atomii cu un singur electron exterior p — B, Al, Ga, In şi Tl, cu configuraţiile normale $2s^22p$, $3s^23p$, $4s^24p$, $5s^25p$, $6s^26p$ —, cu ocazia excitării acestuia ia naştere un spectru monoelectronic, a cărui caracteristică este prezenţa seriilor spectrale de dubleţi. Schema generală a termenilor de dubleţi corespunzători acestor atomi este arătată în figura 11.1. Deosebirea esenţială faţă de atomii metalelor alcaline constă în primul rînd în aceea că drept termen fundamental apare termenul np^2P^0 şi nu termenul ns^1S_0, aşa cum se întîmplă la alcaline. Cu termenul $ns^2np\,^2P^0$ încep seriile fină şi difuză : $n_1p\,^2P^0 - n_2s\,^2S$ şi $n_1p\,^2P^0 - n_2d\,^2D$ (vezi tabela 8.6). Tocmai aceste serii se şi observă în absorbţie. Primii termeni ai seriilor sînt nişte dubleţi de rezonanţă. Mărimea despicării de dubleţi a termenului fundamental $^2P^0$ creşte rapid de la B la Tl. În tabela 11.3 sînt prezentate datele pentru dubleţii de rezonanţă şi pentru mărimile despicărilor la Al, Ga, In şi Tl. Din tabelă se vede că pentru Tl mărimea despicării de dubleţi $^2P^0_{3/2} - {}^2P^0_{1/2}$ a termenului 6 $^2P^0$ reprezintă aproximativ 1 eV. Despicarea de dubleţi $^2D_{5/2} - {}^2D_{3/2}$ a termenului ^2D creşte de asemenea de la B la Tl, însă în valoare absolută despicarea este mult mai mică.

A doua deosebire faţă de spectrele metalelor alcaline constă în aceea că în afara sistemului termenilor de dubleţi ce se obţin cu ocazia excitării

electronului p pot apărea termeni de cvadrupleţi şi de dubleţi care iau naştere cu ocazia excitării unuia din electronii s. Pot fi observaţi termeni ai configuraţiei $nsnp^2$, şi în primul rînd termenul cel mai profund ^4P al acestei

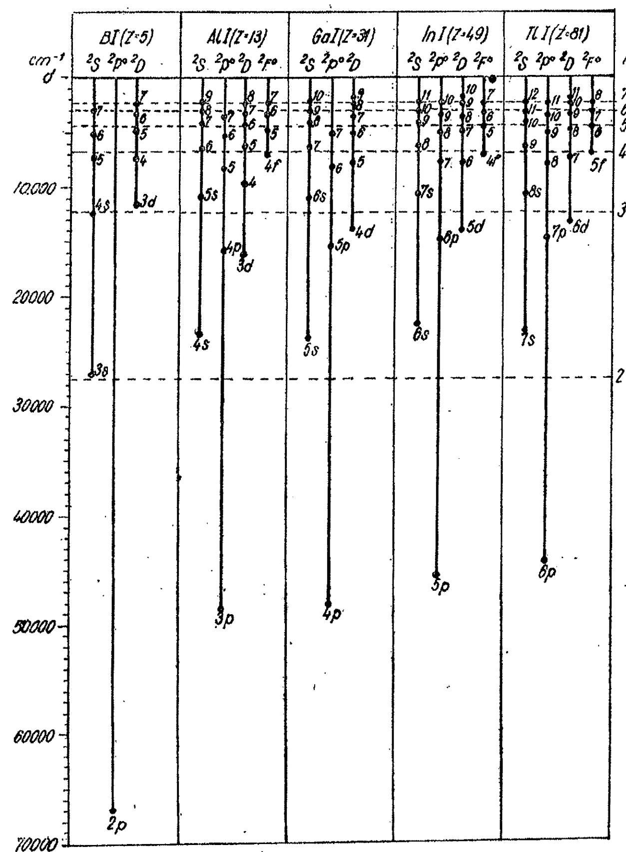


Fig. 11.1. — Nivelele de energie ale atomilor cu un singur electron periferic p.

configuraţii, cu o energie de excitare de 3,6 eV la B şi Al, de 4,7 eV la Ga, de 4,4 eV la In şi de 5,6 eV la Tl ; în cazul B, acest termen este chiar termenul excitat cel mai profund (energia de excitare a termenului $2s^23s^2S$ este egală cu 5,0 eV). Ceilalţi termeni ai configuraţiei $nsnp^2$ sînt situaţi mult mai sus, în majoritatea cazurilor mai sus de prima limită de ionizare $ns^2\,^1S_0$.

Tabela 11.3

Dubleții de rezonanță ai atomilor cu un singur electron — p

Elementul	Z	n	Dubletul $np^2P^0 - (n+1)\ s^2S$: Componentele $^2P^0_{1/2} - {}^2S_{1/2}$	Dubletul $np^2P^0 - (n+1)\ s^2S$: Componentele $^2P^0_{3/2} - {}^2S_{1/2}$	$^2P^0_{3/2} - {}^2P^0_{1/2}$	Dubletul $np^2P^0 - nd^2D$: Componentele $^2P^0_{1/2} - {}^2D_{3/2}$	Dubletul $np^2P^0 - nd^2D$: Componentele $^2P^0_{3/2} - {}^2D_{5/2}$	Dubletul $np^2P^0 - nd^2D$: Componentele $^2P^0_{3/2} - {}^2D_{3/2}$	$^2D^0_{5/2} - {}^2D^0_{3/2}$
Al	13	3	3944,03 Å 25347,69 cm^{-1}	3961,53Å° 25235,65 cm^{-1}	112,04 cm^{-1}	3082,16 Å 32435,45 cm^{-1}	3092,71 Å 32324,75 cm^{-1}	3092,84 Å 32323,41 cm^{-1}	1,34cm^{-1}
Ga	31	4	4032,98 Å 24788,58 cm^{-1}	4172,06 Å 23962,34 cm^{-1}	826,24 cm^{-1}	2874,24 Å 34781,67 cm^{-1}	2943,64 Å 33961,68 cm^{-1}	2944,18 Å 33955,43cm^{-1}	6,25cm^{-1}
In	49	5	4101,77 Å 24372,87 cm^{-1}	4511,32 Å 22160,31 cm^{-1}	2212,56 cm^{-1}	3039,36 Å 32892,12 cm^{-1}	3256,09 Å 30702,86 cm^{-1}	3258,56 Å 30679,56 cm^{-1}	23,30cm^{-1}
Tl	81	6	3775,72 Å 26477,5 cm^{-1}	5350,46 Å 18684,8 cm^{-1}	7792,7 cm^{-1}	2767,87 Å 36117,9 cm^{-1}	3519,24 Å 28407,2 cm^{-1}	3529,43 Å 28325,2 cm^{-1}	82,0 cm^{-1}

În cazul atomilor considerați, termenii care apar cu ocazia excitării electronului *s* nu joacă un rol esențial, deoarece electronii *s* sînt legați mult mai puternic decît electronul *p*. Situația se schimbă însă atunci cînd se trece de la acești atomi la ionii izoelectronici, de exemplu de la B I la C II,

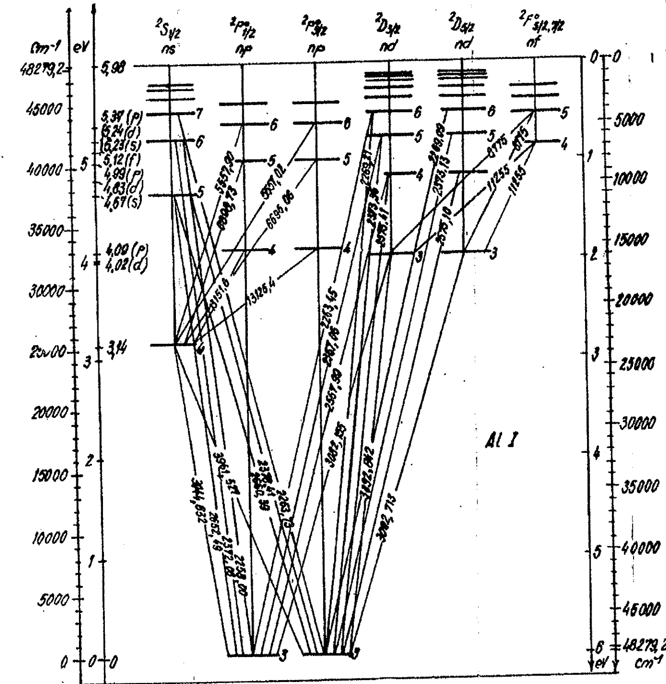


Fig. 11.2. — Diagrama nivelelor de energie ale aluminiului.

N III, O IV ș. a. m. d. Deosebirea relativă dintre tăriile legăturilor electronilor *s* și *p* se micșorează și crește rolul configurațiilor ce se obțin cu ocazia excitării electronilor *s*. Alături de termenii cei mai profunzi ai configurației $nsnp^2$ se observă termeni ai configurației np^3 și numeroși termeni ai configurațiilor $nsnpn'l'$, care formează o succesiune de serii ce converg spre limita ionului corespunzător cu configurația $nsnp$; de asemenea pot fi observați și termeni ai configurațiilor $np^2n'l'$. Ca urmare, schema termenilor se complică foarte mult și spectrul pierde trăsăturile tipice ale spectrului monoelectronic cu structura lui de dubleți net conturată.

Schemele nivelelor și spectrele atomilor considerați sînt foarte asemănătoare nu numai ca structură generală, ci și în ceea ce privește scara, fapt legat de valorile foarte apropiate ale energiilor de ionizare (vezi tabela 11.1 și figura 11.1). Numai în cazul atomului de B, cu o energie de ionizare cu 30%

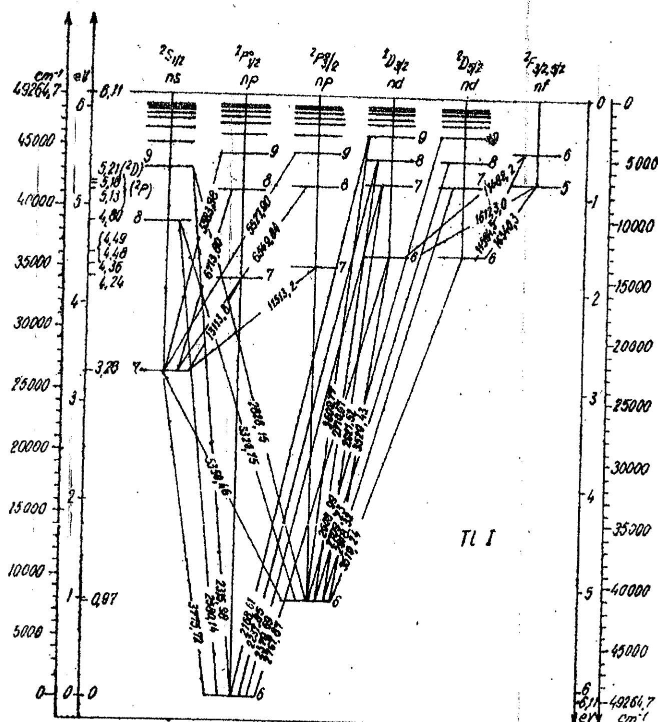


Fig. 11.3. — Diagrama nivelelor de energie ale taliului.

mai mare, scara se mărește și, afară de aceasta, pentru termenul cel mai profund ^2D numărul cuantic principal este cu o unitate mai mare decît pentru termenul fundamental $^2P^0$, în timp ce pentru termenul cel mai profund ^2D și termenul fundamental $^2P^0$ al celorlalți atomi numărul cuantic principal este același (vezi tabela 11.3).

Drept diagrame tipice pentru grupul considerat de atomi, în figurile 11.2 și 11.3 sînt prezentate diagramele spectrelor Al I și Tl 1, care se întîlnesc des în cercetările spectroscopice.

§ 11.3. SPECTRELE ATOMILOR CU PĂTURILE p^2, p^3 și p^4

Pentru atomii cu pături p conținînd 2,3 și 4 electroni, din rîndul cărora fac parte atomii unor elemente importante ca C, N și O (păturile $2p^2$, $2p^3$ și, respectiv, $2p^4$), este caracteristică existența configurației normale profunde $2p^k$ și a configurațiilor excitate înalte $2p^{k-1}\,n'l'$.

În tabela 11.4 sînt prezentate datele pentru configurațiile normale np^2, np^3 și np^4 ale elementelor cuprinse între C și Pb, între N și Bi și, respectiv, între 0 și Po. Sînt indicate pozițiile nivelelor și termenilor*, de asemenea rapoartele distanțelor dintre termeni; aceste rapoarte concordă satisfăcător cu (11.2), mai ales pentru $n = 3$ și $n = 4$. Distanța totală dintre nivelul inferior și cel superior este cuprinsă între 15 000 și 43 000 cm^{-1}; la început, această distanță se micșorează, iar după aceea crește o dată cu creșterea lui n; ea crește de asemenea atunci cînd se trece de la pătura np^2 la păturile np^3 și np^4.

Configurațiile excitate de tipul $np^{k-1}n'l'$ dau numeroși termeni, care se determină în conformitate cu tabela 11.2. Cei mai profunzi termeni de acest tip sînt termenii ce se obțin cu ocazia adăugării electronului $(n+1)\,s$ la termenul cel mai profund al configurației np^{k-1}. Pentru atomii de C, N și O, aceștia sînt termenii $2p(^2P^0)3s$ $^3P^0$ $^1P^0$, $2p^2(^3P)3s$ $^4P^2P$ și $2p^3(^4S^0)\,3s$ $^5S^0$ $^3S^0$, situați aproximativ la 60 000—62 000, 83 000—86 000 și, respectiv, 74 000—77 000 cm^{-1}.

Cu ocazia tranzițiilor $np^k - np^{k-1}n'l'$, între termenii configurației normale și termenii configurațiilor excitate apar linii situate în domeniul ultravioletului depărtat, iar tranzițiile $np^{k-1}n'l' - np^{k-1}n''l''$ dau linii în domeniile vizibil și infraroșu. În figurile 11.4—11.6 sînt arătate schemele nivelelor și unele tranziții pentru atomii de C, N și O.

Termenii excitați formează succesiuni care converg spre limitele $2p^2$ P^0 C II, $2p^2$ ^3P ^1D ^1S N II și $2p^3$ $^4S^0$ $^2D^0$ $^2P^0$ O II; în cazul N I s-au observat în special nivele excitate de tipul $2p^2(^3P)n'l'$, care converg spre limita $2p^2$ ^3P, iar în cazul O I s-au observat, în afara nivelelor care converg spre limita $2p^3$ $^4S^0$, numeroase nivele care se strîng spre limita $2p^3$ $^2D^0$, cum și nivele care converg spre limita $2p^3$ $^2P^0$.

În afară de configurațiile excitate de tipul $np^{k-1}n'l'$ (în scriere mai completă $ns^2np^{k-1}n'l'$) sînt posibile configurații excitate de tipul $nsnp^{k+1}$ și $nsnp^kn'l'$. Deosebit de importantă în cazul atomului de C este configurația $2s2p^3$, care, în conformitate cu tabela 11.2, dă ansamblul de termeni $^1PD^0$ $^3SPD^0$ $^5S^0$, dintre care termenul de cvintupleți cel mai profund $2s2p^3$ $^5S^0_2$ are o energie de excitare de 4,2 eV (33 375 cm^{-1}). Această configurație joacă un rol important în formarea de către atomul de carbon a legăturilor tetravalente cu ocazia cuplării sale cu alți atomi (amănunte vezi în cap. 26, p. 949). Pentru atomul de N a fost găsit termenul cel mai profund ^4P,

* Pentru termeni s-au luat centrele de greutate ale nivelelor din care aceștia sînt formați.

Tabela 11.4

Nivelele și termenii elementelor cu configurațiile normale np^2, np^3, și np^4

		Elementul	C	Si	Ge	Sn	Pb
		Pătura	$2p^2$	$3p^2$	$4p^2$	$5p^2$	$6p^2$
np^2	Termenul ^3P	Nivelul $^3P_0$	0	0	0	0	0
		Nivelul $^3P_1$	16	77	557	1 692	7 819
		Nivelul $^3P_2$	44	223	1 410	3 428	10 650
		Media	29	149	969	2 467	8 523
	Termenul ^1D	Nivelul $^1D_2$	10 194	6 299	7 125	8 613	21 458
	Termenul ^1S	Nivelul $^1S_2$	21 648	15 394	16 367	17 163	29 467
	Raportul $\frac{E(^1S)-E(^1D)}{E(^1D)-E(^3P)}$		1,13	1,48	1,50	1,39	0,62

		Elementul	N	P	As	Sb	Bi
		Pătura	$2p^3$	$3p^3$	$4p^3$	$5p^3$	$6p^3$
np^3	Termenul ^4S	Nivelul $^4S_{3/2}$	0	0	0	0	0
	Termenul ^2D	Nivelul $^2D_{3/2}$	19 223	11 362	10 592	8 512	11 419
		Nivelul $^2D_{5/2}$	19 231	11 376	10 915	9 854	15 438
		Media	19 228	11 370	10 784	9 317	13 830
	Termenul ^2P	Nivelul $^2P_{1/2}$	} 28 840	18 722	18 186	16 396	21 661
		Nivelul $^2P_{3/2}$		18 748	18 648	18 464	33 165
		Media	28 840	18 739	18 494	17 768	29 330
	Rapotul $\frac{E(^2P)-E(^2D)}{E(^2D)-E(^4S)}$		0,50	0,65	0,71	0,91	1,12

		Elementul	0	S	Se	Te	Po
		Pătura	$2p^4$	$3p^4$	$4p^4$	$5p^4$	$6p^4$
np^2	Termenul ^3P	Nivelul $^3P_2$	0	0	0	0	0
		Nivelul $^3P_1$	158	397	1 989	4 751	16 831
		Nivelul $^3P_0$	226	574	2 534	4 707	7 514
		Media	78	195	945	2 107	6 445
	Termenul ^1D	Nivelul $^1D_2$	15 868	9 239	9 576	10 559	21 679
	Termenul ^1S	Nivelul $^1S_2$	33 792	22 181	22 446	23 199	42 718
	Raportul $\frac{E(^1S)-E(^1D)}{E(^1D)-E(^3P)}$		1,13	1,44	1,50	1,50	1,38

aparținînd configurației $2s2b^4$, iar pentru atomul de O termenul cel mai profund $^3P°$, aparținînd configurației $2s2p^5$ (situată dincolo de prima limită de ionizare).

În cazul atomilor mai grei, avînd configurațiile normale np^2, np^3, np^4, spectrele sînt analoge cu spectrele C I, N I, O I, însă, ca urmare a

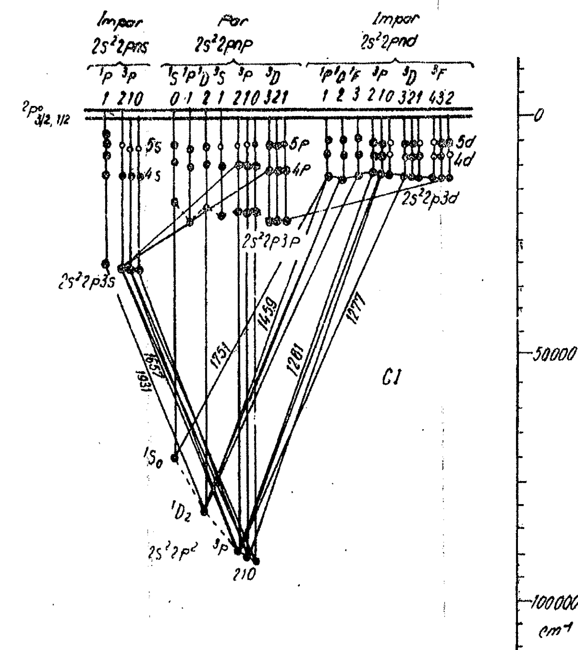


Fig. 11.4. — Schema nivelelor de energie ale carbonului.

micșorării energiei de ionizare, deplasate înspre lungimile de undă mari. O dată cu creșterea rapidă a despicării de multipleți (pentru configurațiile np^k vezi tabela 11.4) se intensifică liniile de intercombinație. Cuplajul începe să se abată apreciabil de la cel normal și, într-o serie întreagă de cazuri, se poate urmări transformarea cuplajului (L, S) în cuplajul (j, j). În figura 11.7 este arătată o asemenea transformare pentru configurațiile np^2 și np $(n+1)s$ $(n = 2, 3, 4, 5, 6$ pentru C, Si, Ge, Sn, Pb). Gruparea nivelelor cu $J = 0, 1, 2$ într-un termen de tripleți devine, în ambele cazuri, din ce în ce mai pronunțată, iar pentru configurația $np(n+1)s$ a Sn și Pb se obține un cuplaj tipic (j, j). Această trecere este determinată de faptul că rolul inter-

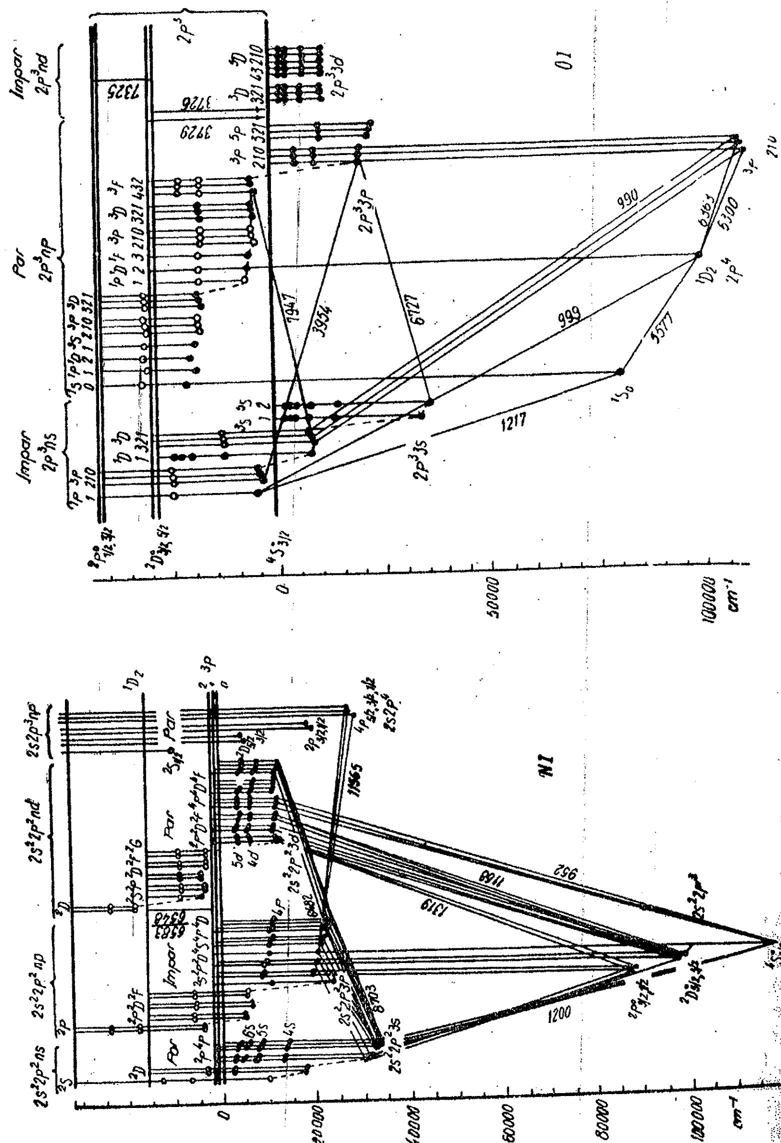


Fig. 11.6. — Schema nivelelor de energie ale oxigenului.

Fig. 11.5. — Schema nivelelor de energie ale azotului.

acțiunii magnetice spin-orbită crește treptat în comparație cu interacțiunile electrostatice.

Transformarea cuplajului (L, S) în cuplajul (j, j) poate fi calculată (vezi [14], p. 263). Așezarea nivelelor depinde de valoarea parametrului $\zeta_{p/c}$, unde ζ_p este factorul despicării de dubleți pentru electronul p, iar c o constantă care caracterizează interacțiunea electrostatică*.

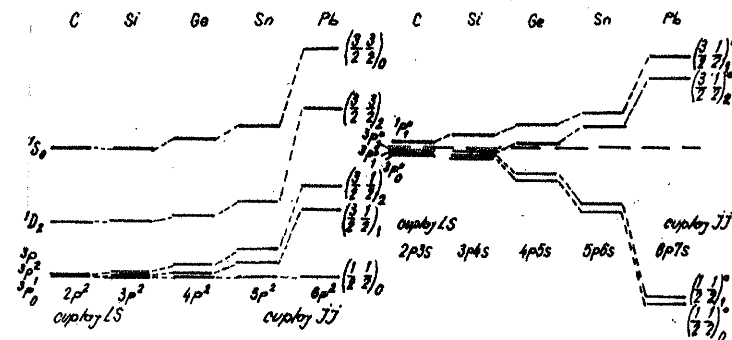


Fig. 11.7. — Trecerea de la cuplajul (L, S) la cuplajul (j, j) : în stînga — pentru configurația np^2; în dreapta — pentru configurația $np(n+1)s$.

Valoarea $\frac{\zeta_p}{c} = 0$ corespunde cuplajului normal, iar valoarea $\frac{\zeta_p}{c} = \infty$ $\left(\frac{c}{\zeta_p} = 0\right)$ cuplajului (j, j). Pentru cazurile prezentate în figura 11.7 se obține o bună concordanță între experiență și teorie; pentru aceasta, din datele experimentale se determină parametrii ζ_p și c, iar cu ajutorul lor se calculează tabloul general al dispunerii nivelelor.

Pentru ionii izoelectronici cu atomii care au configurațiile normale np^2, np^3 și np^4 se obțin spectre analoge care se deosebesc doar prin scară, ca urmare a creșterii sarcinii efective a nucleului. În același timp, o dată cu creșterea gradului de ionizare crește rolul configurațiilor de tipul $nsn\,p^{k+1}$ și $nsn\,p^k n'l'$; ele se situează din ce în ce mai profund, apărînd de asemenea și configurații de tipul np^{k+2}. De exemplu, în cazul ionului de O III, izoelectronic cu C I, imediat după termenii configurației $2s^2 2p^2$ se situează toți termenii configurației $2s2p^3$, iar mai sus s-au putut observa și toți termenii configurației $2p^4$. În mod analog, în cazul ionului de F III, izoelectronic cu N I, s-a găsit termenul $2p^5\ {}^2P^0$.

§ 11.4. SPECTRELE ATOMILOR DE HALOGENI

Atomii halogenilor au configurația normală np^5, unde $n = 2, 3, 4, 5, 6$ pentru F, Cl, Br, I și elementul artificial At. Termenul fundamental este termenul ${}^2P^\circ$, ca și în cazul unui singur electron np, numai că inversat, fapt

* În cazul configurațiilor np^2, ea coincide cu constanta F_2 din formula (11.1).

24 – c. 168

datorită căruia drept nivel fundamental apare nivelul $np^5\,{}^2P^0_{3/2}$. Despicarea termenului ${}^2P^0$ este mare, datorită valorilor mari ale sarcinii efective. Ea are valorile

elementul	F	Cl	Br	I	
${}^2P^0_{1/2} - {}^2P^0_{3/2}$	404 cm^{-1}	881 cm^{-1}	3 685 cm^{-1}	7 603 cm^{-1}	(11.5)

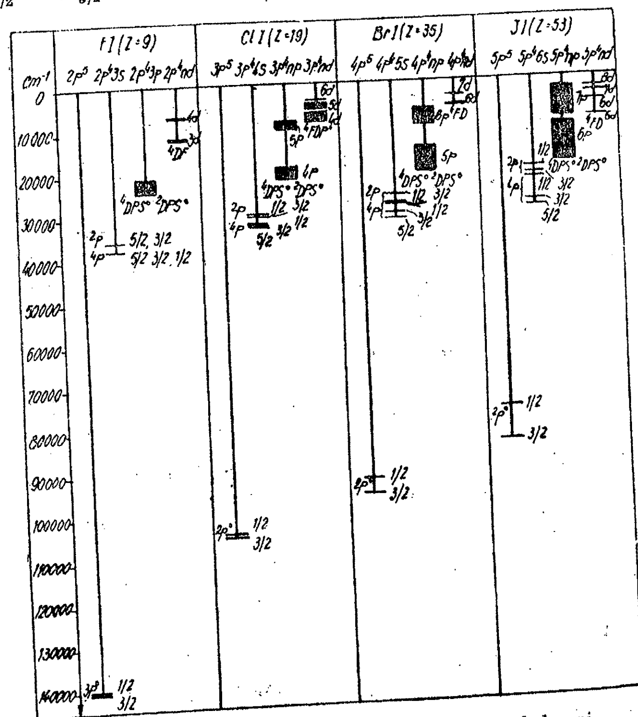


Fig. 11.8. — Nivelele de energie ale atomilor de halogeni.

În cazul excitării unuia dintre electronii p iau naştere configuraţiile de tipul $np^4n'l'$, care determină caracterul spectrului. Termenii posibili se determină cu ajutorul tabelei 11.2. În figura 11.8 este prezentată schema generală a nivelelor atomilor de F, Cl, Br şi I; sînt arătate nivelele fundamentale şi nivelele excitate cele mai tipice. Rolul principal îl joacă termenii configuraţiilor de tipul $np^4({}^3P)n'l'$, de cvadrupleţi şi de dubleţi, care converg spre prima limită de ionizare $np^4\,{}^3P$ a ionului. Mărimea energiei de excitare, datorită tăriei apreciabile a legăturii electronilor p din pătura aproape completă, este mare şi de aceea nivelele corespunzătoare

se situează foarte sus. Pentru excitarea spectrului este necesară o energie de 12,4 eV pentru F, de 8,9 eV pentru Cl, de 7,9 eV pentru Br şi de 7,8 eV pentru I energii de ionizare egale cu 17,42 13,01, 11,84 şi respectiv, 10,45 eV. De aceea tranziţiile de pe termenul fundamental $np^5\,{}^2P^0$ pe nivelele superioare dau linii situate în domeniul ultravioletului depărtat, iar tranziţiile dintre nivelele superioare dau linii în domeniile vizibil şi ultraviolet apropiat.

Aşezarea termenilor excitaţi, în cazul tuturor atomilor consideraţi, este foarte asemănătoare. Despicarea de multipleţi a termenilor de cvadrupleţi şi de dubleţi, ca şi a termenului fundamental ${}^2P^0$, este apreciabilă, atingînd în cazul F şi Cl sute de cm^{-1}, iar în cazul Br şi I mii de cm^{-1}. De regulă, termenii sînt inversaţi, ca urmare a faptului că pătura p este completată pînă la mai mult de jumătate şi că termenul iniţial $np^4\,{}^3P$, pentru majoritatea termenilor observaţi, este inversat. Regula intervalelor este însă respectată numai în mică măsură, mai ales la Br şi I, ceea ce dovedeşte existenţa unor abateri apreciabile de la cuplajul normal atunci cînd electronii păturii np^4 interacţionează cu electronul adăugat.

Spectrele ionilor izoelectronici sînt asemănătoare cu spectrele atomilor corespunzători, cu singura deosebire că se observă o creştere a rolului termenilor de tipul $np^4\,({}^1D)n'l'$ şi $np^4\,({}^1S)n'l'$ şi apariţia termenului $np^6\,{}^1S$. Pe măsura creşterii gradului de ionizare, termenul $np^6\,{}^1S$ se situează relativ din ce în ce mai jos, fapt care justifică o consolidare a păturii np^6.

§ 11.5. SPECTRELE ATOMILOR GAZELOR INERTE

Un caz aparte îl prezintă spectrele atomilor la care se încheie completarea păturii p. Pentru aceşti atomi Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, cu configuraţiile normale de tipul np^6 — drept stare fundamentală apare starea ${}^1S_0$, ca şi în cazul oricăror atomi cu pături complete. Spre deosebire de atomii cu pătura exterioară ns^2 completă, ai căror electroni se excită relativ uşor, pentru excitarea unuia dintre electronii p din pătura completă np^6 este necesară o cheltuială apreciabilă de energie: de la 21,56 eV în cazul Ne pînă la 10,74 eV în cazul Rn, adică pătura np^6 prezintă o stabilitate deosebită, fapt care condiţionează pasivitatea chimică a elementelor în cauză şi starea lor gazoasă la temperaturi obişnuite; în acelaşi timp, un gaz inert nu este format din molecule biatomice (ca, de exemplu, oxigenul sau hidrogenul), ci din atomi.

Cu ocazia excitării unuia dintre electronii p apar configuraţii de tipul $np^5n'l'$. De exemplu, pentru Ne, cu pătura completă $2p^6$, avem configuraţiile $2p^53s$, $2p^54s$, ...; $2p^53p$, $2p^54p$, ...; $2p^53d$, $2p^54d$, ...;...

Electronul exterior $n'l'$ este legat mult mai slab decît electronii p ai „restului" np^5. Acest fapt este cît se poate de bine ilustrat de datele din tabela 11.5, în care se compară energiile de legătură ale electronilor exteriori $(n+1)s$, *cei mai puternic* legaţi, cu energia de legătură a electronilor np din restul np^5 (energia de legătură a electronilor $(n+1)s$ este egală cu diferenţa dintre energia de ionizare a atomului normal şi energia de excitare; energia

de legătură a electronului np din rest este egală cu energia de ionizare a ionului). Chiar în cazul Xe, electronul $6s$ este de 5,5 ori mai slab legat decît electronul $5p$.

Din punct de vedere intuitiv, avem electronii echivalenți p ai restului așezați în pătura interioară și electronul excitat, aflat la periferia atomului.

Tabela 11.5

Energia de legătură pentru atomii gazelor inerte

Elementul	Energia de ionizare eV	Electron $(n+1)\ s$			Electron np		$\frac{W_{np}}{W(n+1)s}$
		$(n+1)\ s$	Energia de excitare eV	Energia de legătură $W(n+1)s$ eV	Pătura ionului	Energia de legătură W_{np} eV	
Ne	21,56	$3s$	16,51	4,95	$2p^5$	41,07	8,30
Ar	15,76	$4s$	11,55	4,21	$3p^5$	27,62	6,56
Kr	14,00	$5s$	9,91	4,09	$4p^5$	24,56	6,00
Xe	12,13	$6s$	8,32	3,79	$7p^5$	21,21	5,60

Prin caracterul său, spectrul este un spectru bielectronic, deoarece pătura np^5, în care lipsește un electron p pînă la completare, dă un termen de dubleți $^2P^0$, ca și un singur electron p. Așezarea nivelelor însă se deosebește apreciabil de așezarea nivelelor din cazul unui sistem bielectronic și al unui cuplaj normal. Interacțiunea spin-orbită a momentului de spin $\mathbf{S}$ cu momentul orbital $\mathbf{L}'$ al restului este atît de pronunțată încît compunerea lor pentru a da momentul total $\mathbf{J}'$ al restului nu este perturbată de interacțiunea cu electronul exterior. De aceea nu are sens să compunem momentul $\mathbf{L}'$ cu momentul $\mathbf{l}$ al electronului exterior pentru a obține momentul orbital total $\mathbf{L}$, în conformitate cu schema cuplajului normal.

O măsură a interacțiunii spin-orbită este despicarea de dubleți $^2P^0_{1/2}$ — $^2P^0_{3/2}$ a termenului $^2P^0$ aparținînd ionilor simplu încărcați (termenul inversat, vezi p. 312); ea este

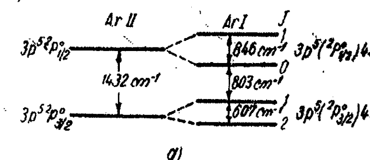
$$\begin{array}{cccc} \text{Ne II} & \text{Ar II} & \text{Kr II} & \text{Xe II} \\ 782\ \text{cm}^{-1} & 1\,432\ \text{cm}^{-1} & 5\,371\ \text{cm}^{-1} & 10\,537\ \text{cm}^{-1} \end{array} \qquad (11.6)$$

Se observă că despicarea este destul de mare.

În cazul cel mai simplu al electronului exterior s, momentul lui total $\mathbf{J}$ coincide cu momentul de spin $\mathbf{s}$ și avem un cuplaj de tipul (j, j), în conformitate cu schema $\mathbf{J}' + \mathbf{j} = \mathbf{J}' + \mathbf{s} = \mathbf{J}$. Fiecare dintre nivelele $^2P^0_{3/2}$ și $^2P^0_{1/2}$ dă două nivele cu $J = J' + 1/2$, $J' - 1/2$. De exemplu, în cazul Ar I și Kr I, pentru configurațiile $3p^54s$ și $4p^55s$ avem tabloul de dispunere a nivelelor prezentat în figura 11.9 *a* și *b*; așezarea nivelelor Kr I este deosebit de tipică pentru cuplajul (j, j)*.

* În cazul cuplajului (L, S), configurația p^5s dă termenii $^3P^0$ și $^1P^0$, adică nivelele $^3P^0_2$, $^3P^0_1$, $^3P^0_0$, și nivelul $^1P^0_1$. Dacă pentru Ar o asemenea grupare mai are un oarecare sens, pentru Kr ea nu prezintă decît un caracter pur formal.

În cazul electronilor exteriori cu $l \neq 0$, interacțiunea spin-orbită a electronului exterior este slabă și schema (j, j) în forma ei pură $[\mathbf{l} + \mathbf{s} = \mathbf{j}$, $\mathbf{J}' + \mathbf{j} = \mathbf{J}]$ se aplică nesatisfăcător. Mai întîi trebuie luată în considerare interacțiunea (J', l), iar compunerea momentelor trebuie efectuată după schema $\mathbf{J}' + \mathbf{l} = \mathbf{J}''$, $\mathbf{J}'' + \mathbf{s} = \mathbf{J}$. În felul acesta în primul



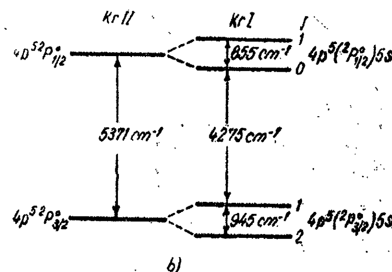


Fig. 11.9. — Dispunerea nivelelor configurațiilor $np^5(n+1)s$; *a* — pentru argon; *b* — pentru kripton.

rînd se ia în considerare compunerea momentelor $\mathbf{L}' + \mathbf{S}' = \mathbf{J}'$ pentru rest, în al doilea rînd compunerea momentului $\mathbf{J}'$ al restului cu momentul orbital $\mathbf{l}$ al electronului exterior pentru a da momentul $\mathbf{J}''$ și, în al treilea rînd, compunerea momentului $\mathbf{J}''$ cu momentul de spin $\mathbf{s}$ al electronului exterior pentru a da momentul total $\mathbf{J}$. Avem cazul unui cuplaj mixt (J, l) (vezi §9.1, p. 291). În cazul atomilor gazelor inerte, așezarea nivelelor se apropie cel mai mult tocmai de acest caz. Menționăm că compunerea momentelor pentru electronul s, discutată mai sus, se poate trata și ca un caz particular al cuplajului (J, l): $(\mathbf{J}' + \mathbf{l}) + \mathbf{s} = \mathbf{J}'' + \mathbf{s} = \mathbf{J}$ pentru $\mathbf{l} = 0$ (adică $\mathbf{J}'' = \mathbf{J}'$).

Să analizăm mai în amănunt compunerea momentelor după schema de cuplaj (J, l).

Compunerea lui $\mathbf{J}'$ cu $\mathbf{l}$ dă valorile momentului $\mathbf{J}''$, și anume $J'' = J' + l$, $J' + l - 1$, ..., $|J' - l|$, iar compunerea lui $\mathbf{J}''$ cu $\mathbf{s}$ dă valorile momentului total $\mathbf{J}$, și anume $J = J'' + 1/2$, $J'' - 1/2$. În particular, pen-

tru un electron p adăugat, în cazul $J' = 3/2$ (pentru termenul inițial ${}^2P^0_{3/2}$) și $J' = 1/2$ (pentru termenul inițial ${}^2P^0_{1/2}$) obținem următoarele scheme:

$$\begin{array}{ll} np^5\,{}^2P_{J'} & J' = \qquad 3/2 \qquad\qquad\qquad 1/2 \\ np^5\,{}^2P_{J'} + n'p & \left\{\begin{array}{l} J'' = \ 5/2 \quad 3/2 \quad 1/2 \quad 3/2 \quad 1/2 \\ J = 3\ \ 2\quad 2\ \ 1\quad 1\ \ 0\quad 2\ \ 1\quad 1\ \ 0 \end{array}\right. \end{array} \tag{11.7}$$

În mod analog, pentru un electron d adăugat se obțin schemele

$$\begin{array}{ll} np^5\,{}^2P_{J'} & J' = \qquad 3/2 \qquad\qquad\qquad 1/2 \\ np^5\,{}^2P_{J'} + n'd & \left\{\begin{array}{l} J'' = \ 7/2 \quad 5/2 \quad 3/2 \quad 1/2 \quad 5/2 \quad 3/2 \\ J = 4\ \ 3\quad 3\ \ 2\quad 2\ \ 1\quad 1\ \ 0\quad 2\ \ 3\quad 2\ \ 1 \end{array}\right. \end{array} \tag{11.8}$$

În cazul cuplajului (J, l), pentru nivele cu valori date ale lui J'' și J se utilizează notații prescurtate [122]: mai întîi se scrie simbolul electronului exterior, cu „prim" pentru $J' = 1/2$ și fără „prim" pentru $J' = 3/2$ (de exemplu $4p'$ pentru $3p^5\,({}^2P^0_{1/2})\,4p$ și $4p$ pentru $3p^2\,({}^2P^0_{3/2})\,4p$ în cazul argonului), după aceea în paranteze pătrate se dă valoarea lui J'' și, în sfîrșit, cu ajutorul indicelui din dreapta jos se indică, ca de obicei, valoarea lui J. În felul acesta, $4p\,[5/2]_2$ reprezintă nivelul cu valorile $J'' = 5/2$ și $J = J'' - 1/2 = 2$, nivel care rezultă din nivelul ${}^2P^0{}_{3/2}$ al restului în cazul cînd se adaugă electronul $4p$, iar $5d'[3/2]_2$ reprezintă nivelul cu valorile $J'' = 3/2$ și $J = J'' + 1/2 = 2$, nivel care rezultă din nivelul ${}^2P^0{}_{1/2}$ al restului în cazul cînd se adaugă un electron $5d$.

Drept exemplu, în figura 11.10 este prezentată așezarea nivelelor pentru configurația $3p^54p$ a argonului. Toate nivelele se grupează perechi-perechi după valorile lui J''. Excepție constituie nivelele cu $J'' = 1/2$, pentru care nivelele cu $J = 0$ și $J = 1$ se situează destul de departe unul față de celălalt. Un tablou analog se observă și în cazul altor configurații.

Datorită unor energii de excitare apreciabile, spectrul atomilor unui gaz inert se descompune într-un spectru situat în domeniul ultravioletului depărtat și obținut cu ocazia tranzițiilor de pe nivele excitate înalte pe nivelul fundamental $np^6\,{}^1S_0$ și într-un spectru situat în domeniile infraroșu, vizibil și ultraviolet și obținut cu ocazia tranzițiilor dintre nivele excitate. Datorită numărului mare al unor asemenea nivele, acest spectru este destul de complicat. Schemele nivelelor și tranzițiilor pentru diverse gaze inerte sînt foarte asemănătoare între ele și se deosebesc, de fapt, numai prin micșorarea scării atunci cînd se trece de la Ne la Ar, de la Ar la Kr și de la Kr la Xe.

Menționăm că, în cazul neonului, în domeniul vizibil este caracteristică prezența unor linii intense în domeniul roșu al spectrului (linii care în

cazul argonului se situează în domeniul infraroșu), iar în cazul argonului în domeniul albastru al spectrului (linii care la neon apar deja în domeniul ultraviolet). Acest fapt își găsește aplicare în tuburile de descărcare cu neon și argon, folosit în tehnica iluminatului mai ales pentru reclamele luminoase roșii și albastre.

Ca urmare a existenței la resturile atomilor gazelor inerte (adică la ionii simplu încărcați) a termenului de dubleți $np^5\,{}^2P^0$, alcătuit din nivelele

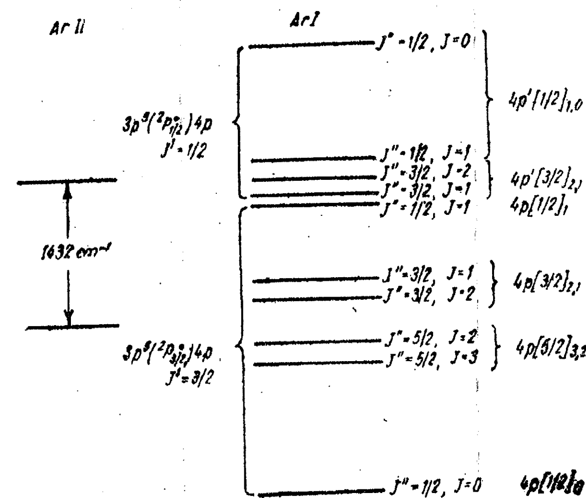


Fig. 11.10. — Dispunerea nivelelor configurației $3p^24p$ în cazul argonului.

${}^2P^0_{3/2}$ și ${}^2P^0_{1/2}$, limita de ionizare în acest caz, este dublă. O parte dintre nivelele excitate converg spre limita $np^5\,{}^2P^0_{3/2}$ iar o parte spre limita $np^5\,{}^2P^0_{1/2}$, situată mai sus cu un interval egal cu despicarea de dubleți (11.6). Nivelele deplasate, situate mai sus de a doua limită, nu au putut fi observate, fapt ce se datorește fără îndoială probabilității mari de autoionizare. Atribuirea nivelelor la o anumită limită rezultă imediat din schema de cuplaj (J, l) și constituie un fapt trivial. Nivelele avînd drept nivele ionice inițiale $np^5\,{}^2P^0_{3/2}$ și $np^5\,{}^2P^0_{1/2}$ converg spre limitele corespunzătoare.

Între limitele de ionizare se observă nivele discrete, pentru care nivelul inițial este nivelul $np^5\,{}^2P^0_{1/2}$ $(J' = 1/2)$, lucru evident deoarece tranzițiile neradiative însoțite de variația lui J' sînt puțin probabile, iar continuul care se găsește mai sus de limita $np^5\,{}^2P^0_{3/2}$, însă mai jos de limita $np^5\,{}^2P^0_{1/2}$, este condiționat doar de prima limită cu $J' = 3/2$ (vezi § 10.5, p. 353) și de aceea autoionizarea nu are loc pentru $J' = 1/2$.

Spectre analoge cu spectrele atomilor gazelor inerte, dar mai greu excitabile, prezintă ionii izoelectronici cu aceştia. Pentru şirul izoelectronic care începe cu Ne I, acestea se cunosc pînă la Co XVIII, iar pentru şirul ce începe cu Ar I pînă la Fe IX. Aşezarea nivelelor excitate pentru toţi aceşti ioni corespunde schemei de cuplaj (J, l).

§ 11.6. LINII INTERZISE ÎN SPECTRELE NEBULOASELOR ŞI ALE COROANEI SOLARE

Pentru spectrele atomilor şi ionilor cu pături p în curs de completare, un interes deosebit îl constituie *liniile interzise*, corespunzătoare tranziţiilor interzise pentru radiaţia de dipol obişnuită (vezi p. 132). Un număr apreciabil de linii spectrale observate în spectrele obiectelor astronomice nu au putut multă vreme fi atribuite elementelor cunoscute; ulterior s-a constatat că este vorba de linii interzise, aparţinînd unor elemente binecunoscute şi care rezultă cu ocazia tranziţiilor dintre nivele ionice profunde, cu configuraţii normale de tipul $2p^k$ şi $3p^k$. Timp de decenii asemenea linii misterioase au fost liniile strălucitoare din spectrele nebuloaselor gazoase(planetare)*, care se atribuiau elementului ipotetic ,,nebuliu", şi din spectrele coroanei solare, atribuite elementului ipotetic ,,coroniu".

Aşa cum am văzut mai sus (vezi §4.7, formula (4.154)) în cazul radiaţiilor de cvadripol şi de dipol magnetice tranziţiile au loc între nivele cu aceeaşi paritate; în felul acesta apar ca posibile tranziţiile dintre nivelele aceleiaşi configuraţii şi în particular dintre nivelele aceluiaşi termen de multiplet.

Regulile de selecţie pentru J în cazul radiaţiei de dipol magnetic sînt aceleaşi ca pentru radiaţia de dipol electric, adică $\Delta J = 0, \pm 1$, iar pentru radiaţia de cvadripol $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ (vezi 4.156) şi (4.158)). Regula de selecţie aproximativă $\Delta S = 0$, care interzice tranziţiile de intercombinaţie, se păstrează; pe măsura nerespectării acestei reguli de selecţie, tranziţiile de mai sus devin posibile.

Cele mai importante tranziţii interzise care se constată a fi posibile între nivelele configuraţiilor de tipul p^k sînt arătate în figura 11.11. Tranziţiile indicate cu linii pline sînt posibile atît pentru radiaţia de dipol magnetic, cît şi pentru radiaţia de cvadripol; tranziţiile indicate cu linii punctate sînt posibile doar pentru radiaţia de cvadripol.

Probabilităţile tranziţiilor interzise sînt foarte mici şi, în conformitate cu o evaluare foarte aproximativă, sînt de ordinul de mărime a $1\ s^{-1}$; în felul acesta timpul de viaţă $\tau = 1/A$ al stărilor excitate este de ordinul secundei. Pentru radiaţia de dipol magnetic, aceste probabilităţi sînt ceva mai mari, ajungînd pînă la $10^2\ s^{-1}$ şi pentru radiaţia de cvadripol ceva mai mici (vezi evaluările din §4.4). Pentru tranziţiile de intercombinaţie, probabilităţile sînt, în mod corespunzător, încă cu cîteva ordine de mărime mai mici,

* Nebuloase formate din mase gazoase rarefiate şi care dau spectre de emisie formate din linii discrete.

În condiţii de laborator obişnuite, liniile interzise nu apar la observarea spectrelor atomice, deoarece, dat fiind numărul mare de ciocniri (la o presiune de 1 mm şi la temperatura obişnuită avem aproximativ 10^7 ciocniri pe secundă), atomii excitaţi au suficient timp pentru a ceda energia lor cu ocazia ciocnirilor de speţa a doua; o dată cu rarefierea gazului rămîn ciocnirile cu pereţii vasului. Numai într-un gaz extrem de rarefiat şi în lipsa pe-

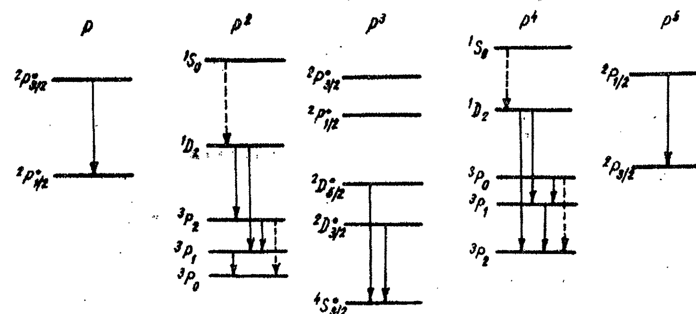


Fig. 11.11. — Cele mai importante tranziţii interzise pentru configuraţii de tipul p^k.

reţilor, timpul de viaţă dintre două ciocniri consecutive devine de acelaşi ordin de mărime cu timpul de viaţă al stărilor excitate sau chiar mai mare decît acest timp şi atunci tranziţiilor interzise se pot realiza. Asemenea condiţii au loc în nebuloasele gazoase şi în coroana solară, cum şi în păturile foarte înalte ale atmosferei terestre.

Multe dintre liniile interzise pot fi observate şi în laborator dacă se creează condiţii speciale în care atomii metastabili îşi păstrează mult timp energia lor de excitare. Asemenea condiţii pot fi realizate într-o descărcare electrică la concentraţii mici ale atomilor gazului de studiat aflaţi în amestec cu atomii unui alt gaz, de obicei inert, cu un potenţial de excitare mare (fapt care reduce probabilitatea de dezactivare a atomilor metastabili cu ocazia ciocnirilor şi face să crească probabilitatea lor de excitare).

Misterul liniilor ,,nebuliului" a fost rezolvat în 1928 de către Bowen [224]. S-a constatat că cele mai intense linii ale ,,nebuliului" 5 007 şi 4 959 Å, notate de obicei cu N_1 şi N_2, aparţin oxigenului dublu ionizat 0 III cu configuraţia normală $2s^2 2p^2$, ele apărînd cu ocazia tranziţiilor $^1D_2 - {}^3P_2$ şi $^1D_2 - {}^3P_1$. Se observă de asemenea şi o linie corespunzătoare tranziţiei $^1S_0 - {}^1D_2$. În tabela 11.6 sînt prezentate datele pentru cele mai intense linii interzise ale nebuloaselor.

Probabilităţile tranziţiilor pentru liniile N_1 şi N_2, care sînt linii de intercombinaţie, sînt foarte mici, reprezentînd $0{,}018\,s^{-1}$ şi $0{,}06\,s^{-1}$, ceea ce

corespunde unui timp de viață al stării $2p^2\,{}^1D_2$ O III egal cu $\frac{1}{0{,}018+0{,}006}=$ $=42$ s. Totuși, ca urmare a densității foarte mici din nebuloase și a energiei de excitare mici (2,51 eV), aceste linii sînt foarte intense.

Studiul liniilor interzise din spectrele nebuloaselor permite să se tragă o serie de concluzii concrete cu privire la starea fizică a substanței din nebuloase (vezi [151], p. 417).

Tabela 11.6

Cele mai intense linii interzise ale nebuloaselor

Lungimea de undă în Å	Numărul de undă în cm^{-1}	Atomul	Tranziția	Energia de excitare în eV
6583	15184	N II	$2p^2\,{}^1D_2-{}^3P_2$	1,90
5007	19964	O III	$2p^2\,{}^1D_2-{}^3P_2$	2,51
4959	20158	O III	$2p^2\,{}^1D_2-{}^3P_1$	2,51
4363	22912	O III	$2p^2\,{}^1S_0-{}^1D_2$	5,35
3729	26808	O II	$2p^3\,{}^2D^0_{5/2}-{}^4S^0_{3/2}$	3,32
3726	26829	O II	$2p^3\,{}^2D^0_{3/2}-{}^4S^0_{3/2}$	3,32

Menționăm că o serie de linii interzise ale oxigenului, mai ales ale atomului neutru de oxigen O I, se observă în spectrul aurorelor polare. Apariția acestor linii este condiționată de excitarea atomilor de oxigen în păturile superioare ale atmosferei puternic rarefiate (la o altitudine de cîteva sute de kilometri), sub acțiunea radiației corpusculare a Soarelui. Linia cea mai intensă, 5 577 Å, din spectrul aurorelor polare, observată de asemenea în spectrul cerului nocturn, corespunde tranziției ${}^1S_0-{}^1D_2$ pentru O I. Ea se situează în regiunea galben-verde a spectrului și este destul de caracteristică *. Alături de ea, în spectrul aurorelor polare apar liniile roșii O I 6 300 și 6 364 Å, corespunzătoare tranzițiilor ${}^1D_2-{}^3P_2$ și ${}^1D_2-{}^3P_1$, prezente și ele în spectrele nebuloaselor, cum și linii mai slabe, aparținînd O II și O III.

După lămurirea în 1928 a misterului nebuliului, mai rămînea în picioare misterul coroniului. Era clar că liniile „coroniului", aparțin ionilor unor elemente cunoscute, însă la care anume s-a putut lămuri de-abia în 1939, cînd Grotrian [225] a arătat că două linii, 6 375 și 7 892 Å, pot fi atribuite tranziției ${}^2P^0_{1/2}-{}^2P^0_{3/2}$ dintre nivelele termenului ${}^2P^0$ aparținînd configurației $3p^5$ Fe X și tranziției ${}^3P_1-{}^3P_2$ dintre nivelele termenului ${}^3P$ aparținînd configurației $3p^4$ Fe XI; pozițiile nivelelor corespunzătoare au fost găsite de către Edlén cu ocazia studiului spectrelor unor atomi foarte puternic ionizați, în domeniul spectral situat mai jos de 200 Å. Bazîndu-se pe ideea lui Grotrian cu privire la apartenența liniilor din coroană unor atomi foarte puternic ionizați și utilizînd datele sale experimentale asupra unor asemenea

* De aceea ea este denumită linia aurorelor boreale sau linie aurorală.

atomi, Edlén a reușit să identifice toate liniile cele mai strălucitoare din coroana solară ca linii interzise [226]. S-a constatat că cea mai intensă linie verde a „coroniului", 5 302,86 Å, aparține atomului de Fe *de 13 ori ionizat* (!); ea apare cu ocazia tranziției $3p^2P^0_{3/2}-{}^2P^0_{1/2}$ Fe XIV. În tabela 11.7 sînt prezentate datele pentru cele mai intense linii ale coroniului.

Tabela 11.7

Cele mai intense linii interzise ale coloanei solare

Lungimea de undă în Å	Numărul de undă în cm^{-1}	Atomul	Tranziția	Energia de excitare în eV
10798	9258	Fe XIII	$3s^2\,3p^2\,{}^3P_2-{}^2P_1$	2,30
10747	9302	Fe XIII	$3s^2\,3p^2\,{}^3P_1-{}^3P_0$	1,15
7892	12668	Fe XI	$3s^3\,3p^4\,{}^3P_1-{}^3P_2$	1,57
6702	14917	Ni XV	$3s^2\,3p^2\,{}^3P_1-{}^3P_0$	1,85
6375	15683	Fe X	$3s^2\,3p^5\,{}^2P^0_{1/2}-{}^2P^0_{3/2}$	1,94
5303	18852	Fe XIV	$3s^2\,3p\,{}^2P^0_{3/2}-{}^2P^0_{1/2}$	2,34
5116	19541	Ni XIII	$3s^2\,3p^4\,{}^3P_1-3P_0$	2,42
4231	23626	Ni XII	$3s^2\,3p^5\,{}^2P_{1/2}-{}^2P_{3/2}$	2,93
3987	25075	Fe XI	$3s^2\,3p^4\,{}^1D_2-{}^3P_1$	4,68
3388	29507	Fe XIII	$3s^2\,3p^2\,{}^1D_2-{}^3P_2$	5,96

Destul de interesante sînt concluziile cu privire la starea fizică a coroanei, care se pot trage pe baza studiului liniilor spectrale interzise [154]. Prezența unor atomi foarte puternic ionizați arată că în ciuda gradului foarte mare de rarefiere în coroană temperatura efectivă a acesteia este foarte înaltă, de ordinul unui milion de grade.

12

Spectrele atomilor cu pături *d* şi *f* în curs de completare

§ 12.1. PARTICULARITĂŢILE SPECTRELOR ATOMILOR CU PĂTURI ÎN CURS DE COMPLETARE

Aşa cum am văzut în cap. 9 (vezi tabelele 9.4—9.6), numărul nivelelor posibile creşte pe măsura creşterii numărului electronilor echivalenţi şi a numărului cuantic l. De aceea spectrele elementelor cu pături f în curs de completare sînt mai complicate decît spectrele elementelor cu pături d în curs de completare, iar aceste spectre, la rîndul lor, sînt mai complicate decît cele analizate în capitolul precedent, şi anume decît spectrele elementelor cu pături p în curs de completare. În acelaşi timp se observă şi o creştere a multiplicităţii maxime. În timp ce pentru elementele cu pături p aceasta nu depăşeşte patru sau cinci, pentru elementele cu pături d multiplicitatea ajunge pînă la şapte şi opt, iar pentru elemente cu pături f pînă la zece şi unsprezece.

În cazul unei pături de tipul np^k, multiplicitatea maximă, egală cu cinci, apare pentru cazul configuraţiei $p^3(^4S^0)\,l$ cu un singur electron în afară de pătura p, completată exact pînă la jumătate şi care dă un termen de cvadrupleţi mult mai profund (vezi exemplele de spectre ale carbonului şi oxigenului din § 11.3). Multiplicitatea maximă, egală cu opt (în cazul păturii de tipul nd^k), apare pentru cazul configuraţiei $d^5(^6S)\,sl$ cu doi electroni în afară de pătura d, completată pînă la jumătate şi care dă un termen de sextupleţi ^6S (vezi mai jos exemplul spectrului de Mn (§12.4)). Unul dintre aceşti electroni este un electron s, care concurează cu electronii d (vezi tabela 7.2, p. 241, perioadele 4 şi 5). În sfîrşit, multiplicitatea maximă, egală cu unsprezece (în cazul păturii de tipul nf^k), apare pentru configuraţii de tipul $f^7(^8S^0)\,d^2l$ şi $f^7(^8S^0)\,dsl$ cu trei electroni în afară de pătura f completată pînă la jumătate şi care dă termenul de octupleţi $^8S^0$ (vezi mai jos cazul spectrului Gd (§ 12.9)). Doi dintre aceşti electroni sînt electronii d şi s, care concurează cu electronii f (vezi tabela 7.2, perioadele 6 şi 7).

Totuşi spectrele elementelor cu pături d şi f se deosebesc de spectrele elementelor cu pături p nu numai prin numărul mai mare de nivele, ci şi printr-o multiplicitate mai mare. Este important de observat că pentru aceste spectre are loc concurenţa electronilor $(n-1)d$ şi ns (în cazul păturilor d) cu electronii $(n-2)f$, $(n-1)d$ şi ns (în cazul păturilor f). În cazul în care

are loc completarea păturilor $(n-1)\,d$ și $(n-2)f$, energiile electronilor satis-
fac relațiile

$$E_{(n-1)d} > E_{ns} \quad \text{și} \quad E_{(n-2)f} > E_{(n-1)d} > E_{ns}. \qquad (12.1)$$

Pe măsură ce se completează pătura formată din electroni echivalenți, situa-
ția se schimbă și se obține o relație inversă între energiile electronilor f, d și s.
Așezarea nivelelor monoelectronice de energie tinde spre o succesiune nor-
mală în care electronii cu un n mai mic sînt situați mai profund, iar stra-
turile electronice nu se interpătrund.

Consolidarea legăturii electronilor d și f este destul de pronunțată
(așa cum am văzut în §9.6) în șirurile izoelectronice care încep cu atomii
metalelor alcaline, adică pentru un singur electron exterior aflat în cîmpul
nucleului și al electronilor interiori din păturile complete. Aceasta are loc
pentru $n > 3$ și se poate observa intuitiv utilizînd schemele din figurile 8.11
și 8.12, cum și diagrama Moseley din figura 8.14. În cazul șirurilor izoelec-
tronice K I, Ca II, Sc III, ... și Rb I, Sr II, Y III, ... (vezi (8.43) și (8.44)),
o dată cu creșterea sarcinii nucleului electronii $3d$ și $4d$ se leagă din ce în
ce mai puternic în comparație cu electronii $4s$ și $5s$ respectiv, iar pentru șirul
izoelectronic Cs I, Ba II, La III, Ce IV (șirul (8.45)) un asemenea fenomen
se observă pentru electronii $5d$ și $4f$, ultimul legîndu-se cel mai puternic
deoarece are valoarea n cea mai mică. Tendința electronilor $(n-1)d$ și
$(n-2)f$ de a se lega mai puternic decît electronii ns se manifestă destul de
clar și în cazul creșterii gradului de ionizare a atomilor elementului consi-
derat. Lucrul este de înțeles, deoarece și în acest caz sarcina efectivă a nucle-
ului crește. Pentru atomii neutri (sau pentru ionii cu același grad de ioni-
zare) aparținînd elementelor consecutive cu pături d sau f în curs de com-
pletare, creșterea sarcinii efective se face mai lent decît pentru șirurile izo-
electronice sau decît în cazul ionizării consecutive a atomilor unui element
dat, și, în consecință, modificarea tăriei relative a legăturii electronilor s,
d și f se face mai lent. Existența concurenței electronilor d și s se manifestă
cel mai pregnant pentru pătura d completată pînă la jumătate și mai ales
la terminarea completării ei. În aceste cazuri apare mai avantajoasă for-
marea configurației $d^{k+1}s$ decît a configurației $d^k s^2$ și a configurației d^{k+1}
decît a configurației $d^k s$. Concurența electronilor f și d este deosebit de im-
portantă la începutul completării păturii f și la completarea ei pe jumătate.
Ca și în cazul păturii d, consolidarea legăturii electronilor f în comparație cu
electronii s conduce pentru pătura f, în cazul completării ei pe jumătate și
la terminarea completării ei, la formarea configurațiilor $f^{k+1}s$ în locul confi-
gurațiilor $f^k s^2$ și a configurațiilor f^{k+1} în locul configurațiilor $f^k s$.

Ca urmare a concurenței electronilor apropiați din punctul de vedere
al energiei lor, într-o serie de cazuri se perturbă mersul regulat al modificării
configurațiilor normale atunci cînd se trece de la un element la altul (vezi
configurațiile normale pentru elementele cu pături d și f în curs de completare,
prezentate în tabela 7.2, p. 241) și se complică ansamblul nivelelor profunde.
Influența acestei concurențe va fi discutată mai în amănunt în paragrafele
următoare, cu ocazia analizării tipurilor concrete de spectre.

Numărul mare de termeni și nivele aparținînd diverselor configurații
face ca de multe ori problema interpretării spectrelor atomilor și ionilor
cu pături d și f în curs de completare să fie destul de dificilă. Este dificilă și
determinarea energiilor de ionizare pe calea extrapolării termenilor consecutivi
de același tip care converg spre limita de ionizare, mai ales pentru atomii
grei cu despicări de multipleți mari.

Ca un fapt caracteristic se poate menționa existența unui șir de ter-
meni de același tip, care iau naștere din aceeași configurație (vezi tabelele
9.5 și 9.6, unde numărul termenilor de același tip este notat prin cifre scrise
dedesubtul simbolului termenului) sau din configurații apropiate ca așezare
și avînd aceeași paritate. Se obișnuiește ca termenii profunzi consecutivi de
același tip, începînd cu termenul cel mai profund, să fie notați cu literele
$a, b, c, \ldots$ pentru configurații de aceeași paritate ca și paritatea configurației
normale și cu literele $z, y, x, \ldots$ pentru configurații cu parități opuse. Termenii
superiori avînd aceeași paritate ca și termenii configurației normale se no-
tează cu $e, f, g, \ldots$

De exemplu, pentru V I, termenii pari consecutivi $3d^3 4s^2\,{}^4F$ (termen
fundamental) și $3d^4 4s\,{}^4F$ se înseamnă cu $a\,{}^4F$ și $b\,{}^4F$, termenii pari mai înalți
$3d^5\,{}^4F$, $3d^3 4s\, 5s\,{}^4F$ cu $e\,{}^4F$, $f\,{}^4F$, iar termenii impari consecutivi $3d^3 4s\, 4p\,{}^4F^0$,
$3d^4 4p\,{}^4F^0$, $3d^3 4s\, 4p\,{}^4F^0$ cu $z\,{}^4F^0$, $y\,{}^4F^0$, $x\,{}^4F^0$ (vezi tabelele nivelelor atomice
de energie [122], vol. I, p. 292).

Un rol important îl joacă configurațiile mixte, care conțin, pe lîngă
electroni echivalenți d și f, și electroni neechivalenți. Pentru termenii unor
asemenea configurații se indică (atunci cînd se poate), termenul inițial, ca
și în cazul configurațiilor mixte care conțin electroni echivalenți p (vezi
capitolul precedent, de exemplu p. 365).

Vom analiza mai întîi spectrele atomilor cu pături d în curs de comple-
tare, iar apoi spectrele atomilor cu pături f în curs de completare.

§ 12.2. CARACTERIZAREA GENERALĂ A SPECTRELOR ATOMILOR CU PĂTURI d ÎN CURS DE COMPLETARE

Completarea păturilor $(n-1)d$ are loc în perioadele a patra, a cincea
și a șasea din sistemul lui Mendeleev pentru $n = 4$, 5 și, respectiv, 6 (vezi
tabela 7.2). În tabela 12.1 sînt prezentate configurațiile electronice nor-
male și energiile de ionizare (în eV) ale atomilor și ionilor elementelor la
care are loc completarea păturilor $(n-1)\,d$. În tabelă sînt trecute și
elementele la care pătura d de-abia s-a completat și are loc completarea
definitivă a păturii s din stratul următor. Pentru fiecare configurație este
indicat nivelul fundamental.

Nivelul fundamental al configurațiilor de tipul d^k și $d^k s^2$ se determină în
conformitate cu tabela 9.7, ținînd seama de faptul dacă termenul respectiv
este normal $(k < 5)$ sau inversat (pentru $k > 5$) (vezi p. 312). Pentru confi-
gurații de tipul $d^k s$, din termenul inițial cel mai profund ${}^{\varkappa}L$, aparținînd confi-

Tabela 12.1

Configurațiile normale ale atomilor și ionilor cu pături d în curs de completare

Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30
Sc I	Ti I	V I	Cr I	Mn I	Fe I	Co I	Ni I	Cu I	Zn I
$3d\ 4s^2$	$3d^2\ 4s^2$	$3d^3\ 4s^2$	$3d^5\ 4s$	$3d^5\ 4s^2$	$3d^6\ 4s^2$	$3d^7\ 4s^2$	$3d^8\ 4s^2$	$3d^{10}\ 4s$	$3d^{10}\ 4s^2$
$^2D_{3/2}$	$^4F_2$	$^4F_{3/2}$	$^7S_3$	$^6S_{5/2}$	$^5D_4$	$^4F_{9/2}$	$^3F_4$	$^2S_{1/2}$	$^1S_0$
6,54	6,82	6,74	6,76	7,43	7,90	7,86	7,63	7,72	9,39
Sc II	Ti II	V II	Cr II	Mn II	Fe II	Co II	Ni II	Cu II	Zn II
$3d\ 4s$	$3d^2\ 4s$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^5\ 4s$	$3d^6\ 4s$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$	$3d^{10}\ 4s$
$^3D_1$	$^4F_{3/2}$	$^5D_0$	$^6S_{5/2}$	$^7S_3$	$^6D_{9/2}$	$^3F_4$	$^2D_{5/2}$	$^1S_0$	$^2S_{1/2}$
12,80	13,57	14,65	16,49	15,64	16,18	17,05	18,15	20,29	17,96
Sc III	Ti III	V III	Cr III	Mn III	Fe III	Co III	Ni III	Cu III	Zn III
$3d$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
$^2D_{3/2}$	$^3F_2$	$^4F_{3/2}$	$^5D_0$	$^6S_{5/2}$	$^5D_4$	$^4F_{9/2}$	$^3F_4$	$^2D_{5/2}$	$^1S_0$
24,75	27,47	29,31	30,95	33,69	30,64	33,49	35,16	36,83	30,70
$k = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Tabelul 12.1 (Continuare)

Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48
Y I	Zr I	Nb I	Mo I	Tc I	Ru I	Rh I	Pd I	Ag I	Cd I
$4d\ 5s^2$	$4d^2\ 5s^2$	$4d^4\ 5s$	$4d^5\ 5s$	$4d^5\ 5s^2$	$4d^7\ 5s$	$4d^8\ 5s$	$4d^{10}$	$4d^{10}\ 5s$	$4d^{10}\ 5s^2$
$^2D_{3/2}$	$^3F_2$	$^6D_{1/2}$	$^7S_3$	$^6S_{5/2}$	$^5F_5$	$^4F_{9/2}$	$^1S_0$	$^2S_{1/2}$	$^1S_0$
6,38	6,84	6,88	7,10	7,28	7,36	7,46	8,33	7,57	8,99
Y II	Zr II	Nb II	Mo II	Tc II	Ru II	Rh II	Pd II	Ag II	Cd II
$5s^2$	$5d^2\ 4s$	$4d^4$	$4d^5$	$4d^5\ 5s$	$4d^7$	$4d^8$	$4d^9$	$4d^{10}$	$4d^{10}\ 5s$
$^1S_0$	$^4F_{3/2}$	$^5D_0$	$^6S_{5/2}$	$^7S_3$	$^4F_{9/2}$	$^3F_4$	$^2D_{5/2}$	$^1S_0$	$^2S_{1/2}$
12,23	13,13	14,32	16,15	15,26	16,76	18,07	19,42	21,48	16,90
Y III	Zr III	Nb III	Mo III	Tc III	Ru III	Rh III	Pd III	Ag III	Cd III
$4d$	$4d^2$	$4d^3$	$4d^4$	$4d^5$	$4d^6$	$4d^7$	$4d^8$	$4d^9$	$4d^{10}$
$^2D_{3/2}$	$^3F_2$	$^4F_{3/2}$	$^5D_0$	$^6S_{5/2}$	$^5D_4$	$^4F_{9/2}$	$^3F_4$	$^2D_{5/2}$	$^1S_0$
20,51	22,98	25,04	27,13		28,46	31,05	32,92	34,82	37,47
$k = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Continuare

k	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80
	$k=1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	Lu I $5d\ 6s^2$ $^2D_{3/2}$	Hf I $5d^2\ 6s^2$ $^3F_2$ 7	Ta I $5d^3\ 6s^2$ $^4F_{3/2}$ 7,88	W I $5d^4\ 6s^2$ $^5D_0$ 7,98	Re I $5d^5\ 6s^2$ $^6S_{5/2}$ 7,87	Os I $5d^6\ 6s^2$ $^5D_4$ 8,7	Ir I $5d^7\ 6s^2$ $^4F_{9/2}$ 9	Pt I $5d^9\ 6s$ $^3D_3$ 9,0	AuI $5d^{10}\ 6s$ $^2S_{1/2}$ 9,22	Hg I $5d^{10}\ 6s^2$ $^1S_0$ 10,44
II	Lu II $6s^2$ $^1S_0$	Hf II $5d\ 6s^2$ $^2D_{3/2}$ 14,9	Ta II $5d^3\ 6s$ $^5F_1$ 16,2	W II $5d^4\ 6s$ $^6D_{5/2}$ 17,7	Re II $5d^5\ 6s$ $^7S_3$ 16,6	Os II $5d^6\ 6s$ $^6D_{9/2}$ 17	Ir II $(5d^7\ 6s)$ $^5F_5$	Pt II $5d^9$ $^2D_{5/2}$ 18,56	Au II $5d^{10}$ $^1S_0$ 20,5	Hg II $5d^{10}\ 6s$ $^2S_{1/2}$ 18,75
III	Lu III $6s$ $^2S_{1/2}$	Hf III $5d^2$ $^3F_2$	Ta III $5d^3$ $^4F_{3/2}$	W III $5d^4$ $^5D_0$	Re III $5d^5$ $^6S_{5/2}$	Os III $5d^6$ $^5D_4$	Ir III $5d^7$ $^4F_{9/2}$	Pt III $5d^8$ $^3F_4$	Au III $5d^9$ $^2D_{5/2}$	Hg III $5d^{10}$ $^1S_0$ 34,2

gurației d^k, se obține termenul fundamental $^{\varkappa+1}L$ cu aceeași valoare a lui L, însă cu un grad de multiplicitate cu o unitate mai mare (vezi § 9.4, p. 307).

Din cauza concurenței electronilor d și s, configurațiile normale ale atomilor unor elemente analoge în diferite perioade, sînt diferite. De exemplu, în timp ce Fe I, Co I și Ni I au configurații normale de tipul d^ks^2, Ru I și Rh I au configurații normale de tipul $d^{k+1}s$, iar Pd I chiar de tipul d^{k+2}. În felul acesta, în perioada a cincea, tendința de consolidare a electronilor d pentru o pătură care se apropie de completare este mai pronunțată și în locul electronilor s se atașează electroni complementari d.

Cu ocazia ionizării atomilor se desprind în primul rînd electronii s. Pentru ioni cu o singură sarcină, cu ocazia desprinderii unui electron s se obțin atît configurații normale de tipul $(n-1)\,d^k\,ns$, cît și configurații de tipul $(n-1)\,d^{k+1}$. Ionii cu două sarcini, aparținînd elementelor în cauză, au configurații normale de tipul $(n-1)\,d^k$ (unde k este numărul de ordine al elementului din grupă), din care lipsesc electronii ns. În cazul ionilor cu configurații d^k, energiile de desprindere a electronului d cresc o dată cu creșterea numărului electronilor din pătura d; pentru pătura d^5 însă, completată pe jumătate, energia de ionizare este mai mare decît pentru pătura d^6 (vezi Fe III și Mn III).

Existența în cazul unei configurații normale a unor electroni s alături de electroni d face ca analogia dintre configurații și dintre termenii *atomilor și ionilor izoelectronici* să fie mai puțin pregnantă decît în cazul elementelor cu pături p în curs de completare. În particular, atunci cînd se trece de la atomul neutru la ionii izoelectronici cu una și cu două sarcini, se modifică configurația normală. Așa, de exemplu, în conformitate cu tabela 12.1, Sc I are configurația normală $3d\,4s^2$, Ti II $3d^2\,4s$, V III $3d^3$, Mn I $3d^5\,4s^2$, Fe II $3d^6\,4s$, Co III $3d^7$. În același timp se constată o înrudire între atomul neutru și ionii elementului respectiv.

Aceleași ansambluri de termeni se obțin pentru configurațiile $(n-1)d^kns^2$ și $(n-1)\,d^k$ *ale atomilor neutru și dublu ionizat* ai elementului dat. Dat fiind că la majoritatea elementelor cu pături d *amîndouă* aceste configurații sînt normale pentru atomii neutri și dublu ionizați respectiv (pentru unii atomi neutri $(n-1)d^2ns^2$ nu este o configurație normală), termenii fundamentali ai acestor elemente sînt aceiași (vezi tabela 12.1, aproximativ pentru două treimi din elemente termenii fundamentali ai atomilor neutri și dublu ionizați sînt aceiași).

Pentru *atomul neutru și cel simplu ionizat* al unui element dat există o asemănare apreciabilă atît între configurațiile d^ks^2 și $d^{k+1}s$ ale atomului și configurațiile d^ks și d^{k+1} ale ionului, cît și între configurațiile d^ksl ale atomului și configurațiile d^kl ale ionului. Adăugarea unui electron s la termenul inițial $^{\varkappa}L$ aparținînd configurației d^k sau d^{k+1} dă, așa cum s-a arătat în § 9.4 (p. 307), doi termeni, $^{\varkappa-1}L$ și $^{\varkappa+1}L$, fapt care determină asemănarea termenilor perechilor de configurații menționate.

De exemplu, în cazul titanului se obțin aceleași ansambluri de termeni $^1DG\,^3PF$ pentru configurațiile $3d^24s^2$ Ti I și $3d^2$ Ti III, așezate într-un mod

foarte asemănător (fig. 12.1). În cazul configuraţiei $3d^24s$ Ti II din termenii ^1DG rezultă termenii ^2DG, iar din termenii ^3PF rezultă ^2PF şi ^4PF, asemănători şi corespunzători termenilor Ti I şi Ti III. Termenii ^4F, ^2D, ^4P, ^2G, Ti II sînt dispuşi analog cu termenii ^3F, ^1D, ^3P, ^1G Ti I şi Ti III; termenii ^2F şi ^2P Ti II, care apar din aceeaşi termeni iniţiali $3d^2\,^3F$ şi $3d^2\,^3P$, ca şi ^4F şi ^4P, se găsesc în mod corespunzător mai sus.

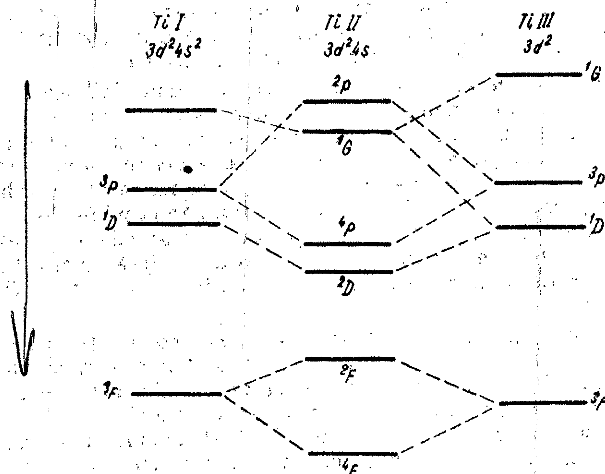


Fig. 12.1. — Termenii profunzi pentru Ti I, Ti II, Ti III.

Deosebirea şi asemănarea spectrelor diverselor elemente cu pături d sînt determinate în primul rînd de dependenţa numărului de nivele şi a aşezării nivelelor păturii $(n-1)d^k$ de numărul electronilor din ea. În figura 12.2 sînt arătaţi termenii păturilor $3d^k$ aparţinînd ionilor consecutivi între Sc III şi Cu III.

Unii dintre termenii superiori nu au fost identificaţi, iar aşezarea lor orientativă este indicată cu ajutorul unor paranteze punctate.

Trăsăturile caracteristice ale spectrelor sînt următoarele:

1. Complicarea schemei nivelelor o dată cu creşterea numărului electronilor d de la 1 la 4 şi cu micşorarea numărului acestor electroni de la 9 la 6.

2. O simetrie destul de pronunţată a păturilor d^k şi d^{10-k}, aşa cum şi era de aşteptat (vezi § 9.3, p. 302).

3. Creşterea de la margini spre centru a distanţei dintre termenul fundamental şi termenii mai înalţi. Pentru pătura d^5, această distanţă este maximă; în cazul Mn III, ea reprezintă aproximativ 27 000 cm^{-1}, adică peste 3 eV.

În spectrele atomilor neutri şi simplu ionizaţi ai unui element dat, rolul principal îl joacă configuraţiile care conţin $(n-1)d^k$ şi $(n-1)d^{k+1}$, iar în spectrele atomilor dublu ionizaţi configuraţiile care conţin $(n-1)d^{k-1}$ şi $(n-1)d^k$.

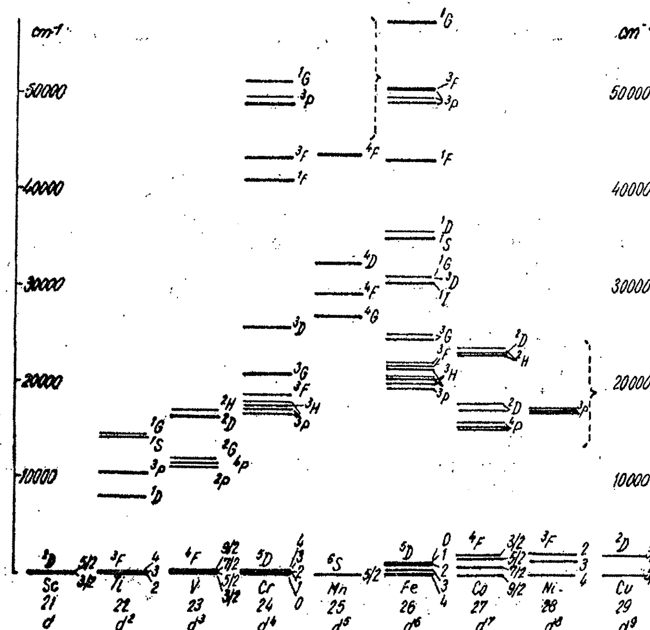


Fig. 12.2. — Termenii configuraţiilor d^k pentru ionii cu două sarcini, aparţinînd elementelor din perioada a treia.

De exemplu, în cazul Fe ($n=4$, $k=6$), acestea sînt pentru Fe I şi Fe II configuraţiile care conţin $3d^6$ şi $3d^7$, iar pentru Fe III cele care conţin $3d^5$ şi $3d^6$. Astfel avem:

$$\text{Fe I} \quad 3d^6\,4s^2,\ 3d^6\,4snl,\ 3d^7\,4s,\ 3d^7\,nl, \tag{12.2}$$

$$\text{Fe II} \quad 3d^6\,4s,\ 3d^6\,nl,\ 3d^7, \tag{12.3}$$

$$\text{Fe III} \quad 3d^5\,4s,\ 3d^5\,nl,\ 3d^6. \tag{12.4}$$

În conformitate cu regula de selecţie (14.153), se combină între ele nivelele configuraţiilor cu paritate diferită. Dat fiind că electronii d sînt pari, *toate configuraţiile de tipul* $(n-1)d^k$ *sînt pare* indiferent de numărul electronilor, spre deosebire de configuraţiile np^k, care sînt alternativ pare şi

impare (în funcție de paritatea lui k, vezi cap. 11, p. 359). De aceea sînt impare configurațiile care conțin electronii $n'p$ sau $n'f$. Cele mai importante tipuri de tranziții sînt tranzițiile $(n-1)d^kns^2-(n-1)d^knsn'p$, $(n-1)d^{k+1}ns-(n-1)d^knsn'p$, $(n-1)d^kns-(n-1)d^kn'p$ și $(n-1)d^k-(n-1)d^{k-1}n'p$.

Pentru Fe I acestea sînt tranzițiile

$$4d^6\,4s^2 - 3d^6\,4sn'p,\ 3d^7\,4s - 3d^6\,4sn'p,\ 3d^7\,4s - 3d^7\,n'p\,, \tag{12.5}$$

pentru Fe II

$$3d^6\,4s - 3d^6\,n'p,\ 3d^7 - 3d^6\,n'p \tag{12.6}$$

și pentru Fe III

$$3d^5\,4s - 3d^5\,n'p,\ 3d^6 - 3d^5\,n'p\,. \tag{12.7}$$

În conformitate cu tipurile configurațiilor și cu caracterul așezării termenilor acestor configurații, spectrele elementelor cu pături d în curs de completare pot fi împărțite într-o serie de grupe, după gradul de completare al păturii d. Aceste grupe vor fi analizate mai în amănunt în paragrafele următoare; atenția principală va fi acordată spectrelor elementelor din perioada a patra, cele mai importante din punct de vedere practic. Majoritatea elementelor din perioada a patra intră în componența diverselor aliaje feroase importante din punct de vedere tehnic. O situație aparte ocupă spectrul fierului; această situație este determinată atît de utilizarea pe scară largă a analizei spectrale a diverselor oțeluri, al căror element de bază este fierul, cît și de utilizarea spectrului fierului drept spectru de comparație în diversele cercetări spectroscopice.

§ 12.3. SPECTRELE ATOMILOR CU PĂTURI d COMPLETATE PÎNĂ LA MAI PUȚIN DE JUMĂTATE

Atomii Sc, Ti și V — elemente din perioada a patra — și atomii analogi acestora, aparținînd elementelor din perioadele a cincea (Y, Zr, Nb) și a șasea (Lu, Hf, Ta) prezintă pături d completate pînă la mai puțin de jumătate. Schemele nivelelor și spectrelor lor se complică treptat pe măsura creșterii numărului total al electronilor exteriori și a numărului electronilor d. Complicarea are loc atît cu ocazia trecerii de la Sc la Ti și de la Ti la V, cît și cu ocazia trecerii, în cazul unui element dat, de la atomul dublu ionizat la cel simplu ionizat și de la atomul simplu ionizat la cel neutru. Cu această ocazie crește multiplicitatea maximă (vezi tabela 9.5, p. 302) și rolul principal în spectru încep să-l joace termenii cu multiplicitate mare.

În cazul scandiului avem un spectru monoelectronic al Sc III (vezi fig. 8.11, p. 281), un spectru bielectronic al Sc II și spectrul trielectronic al Sc I. Chiar ultimul apare ca un spectru destul de complicat, căruia îi sînt

proprii termeni de cvadrupleți și de dubleți, aparținînd configurațiilor $3d\,4snl$ și $3d^2nl$, care iau naștere din termenii de tripleți și de singleți aparținînd configurațiilor $3d4s$ și $3d^2$ Sc II. Mai complicat este spectrul Ti I și încă mai complicat spectrul V I. Pentru Ti I sînt caracteristici termenii de cvintupleți și de tripleți aparținînd configurațiilor $3d^24snl$ și $3d^3nl$, care iau naștere din termenii de cvadrupleți și de dubleți aparținînd configurațiilor $3d^24s$ și $3d^3$ Zi II; pentru V I sînt caracteristici termenii de sextupleți și de cvadrupleți aparținînd configurațiilor $3d^34snl$ și $3d^4nl$ care iau naștere din termenii de cvintupleți și de tripleți aparținînd configurațiilor $3d^34s$ și $3d^4$ V II. În figura 12. 3 se compară schemele nivelelor profunde pentru Sc I, Ti I și V I.

Spre deosebire de schemele utilizate mai înainte, nivelele termenilor cu aceeași multiplicitate sînt reprezentate pe linii verticale comune pentru fiecare valoare a lui J, indiferent de valoarea lui L și de configurație. Nivelele aceluiași termen sînt legate între ele prin linii pline sau punctate * și alături este indicat simbolul termenului. Se indică de asemenea configurația, iar termenii unei configurații date sînt subliniați în același mod. Distanțele dintre liniile verticale corespunzătoare diverselor valori ale lui J sînt proporționale cu aceste valori. Din această cauză, în cazul respectării regulii intervalelor, toate nivelele unui termen de multipleți trebuie să se situeze pe aceeași dreaptă, a cărei pantă este proporțională cu mărimea despicării de multipleți. În cazul de față, cînd despicările de multipleți nu sînt încă prea mari (mai ales în cazul Sc I), pantele sînt mici și ele; mai departe însă un asemenea mod de reprezentare a despicărilor de multipleți este deosebit de comod și de intuitiv.

Se observă că schema termenilor se complică de la Sc la Ti și că în același timp există o asemănare în așezarea generală atît a termenilor pari profunzi aparținînd configurațiilor $3d^k4s^2$, $3d^{k+1}4s$, cît și a termenilor impari mai înalți, aparținînd configurațiilor $3d^k4s4p$. Cu această ocazie, termenul cel mai profund al configurației $3d^{k+1}4s$ (a ^4F pentru Sc I, a ^5F pentru Ti I și a ^6D pentru V I), se apropie de termenul fundamental aparținînd configurației $3d^k4s^2$ (a ^2D pentru Sc I, a ^3F pentru Ti I și a ^4F pentru V I). Prin aceasta se manifestă tendința de consolidare a electronului $3d$.

Trebuie menționat că în cazul Ti II, izoelectronic cu Sc I, drept termen fundamental apare termenul $3d^24s\ a^4F$, situat mult mai profund decît termenul $3d4s^2\ c^2D$ și numai puțin mai profund decît termenul $3d^3\ b^4F$ aparținînd configurației formate doar din electroni d. La V II, izoelectronic cu Ti I, termenul fundamental este $3d^4\ a^5D$, în timp ce la Ti I acest termen este situat destul de sus (cu 28 600 cm^{-1} mai sus față de termenul fundamental).

În toate spectrele se obțin multipleți bine conturați, putîndu-se da ca exemplu de multipleți cvadrupleții caracteristici ai Sc I care apar cu ocazia tranzițiilor între termenul par $3d^2\,(a^3F)\ 4sa^4F$ și triada de termeni impari $3d^2\,(a^3F)\ 4pz^4G^0y^4F^0y^4D^0$, situați în domeniile galben, verde și albastru din spectrul vizibil. Respectarea aproximativă a regulii intervalelor și distribuția intensităților în multipleții observați justifică apropierea caracterului cuplajului de cel normal.

* Pentru configurații pare și, respectiv, impare.

Spectrele atomilor şi ionilor elementelor din perioadele a cincea şi a şasea sînt asemănătoare cu spectrele atomilor şi ionilor corespunzători ai

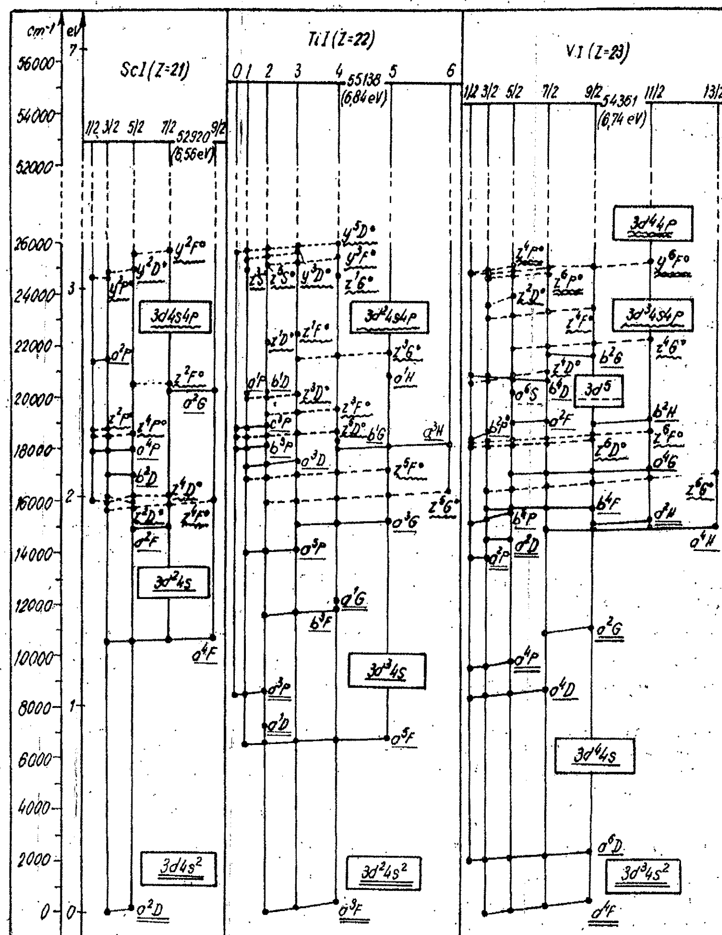


Fig. 12.3. — Schema nivelelor pentru Sc I, Ti I şi V I.

elementelor din perioada a patra. Aşa, de exemplu, spectrul Zr I este asemănător cu spectrul Ti I, spectrul Zr II este asemănător cu spectrul Ti II. Evident, cu această ocazie cresc despicarea de multipleţi şi intensitatea multipleţilor de intercombinaţie.

§ 12.4. SPECTRELE ATOMILOR CU PĂTURI *d* COMPLETATE PÎNĂ LA JUMĂTATE

În cazul Mn şi Cr şi a elementelor analoge din perioadele a cincea (Mo, Tc) şi a şasea (W, Re) este caracteristic rolul important al configuraţiei d^5 cu termenul ei foarte profund ^6S. În cazul Cr II, termenul $3d^5\,{}^6S$ este fundamental şi din el rezultă şi termenii cei mai profunzi ^7Sşi ^5S ai configuraţiei normale $3d^54s$ Cr I. Termenul fundamental pentru Mn I este termenul $3d^54s^2a^6S$, pentru Mn II termenul $3d^5\,(a^6S)\,4s^7S$ şi pentru Mn III termenul $3d^5a^6S$, situat deosebit de profund (vezi fig. 12.2). În figura 12.4 se compară termenii pari profunzi ai atomilor şi ionilor de mangan şi de crom. Avem o aşezare asemănătoare a termenilor configuraţiei $3d^5$ pentru Cr II şi Mn III, $3d^54s$ pentru Cr I şi Mn II şi $3d^54s^2$ pentru Mn I. Concomitent există o asemănare a configuraţiilor $3d^44s$ Cr II şi $3d^64s$ Mn I, cum şi a configuraţiilor $3d^44s^2$ Cr I şi $3d^6$ Mn II, legată de asemănarea dintre configuraţiile complementare $3d^4$ şi $3d^6$. Numărul termenilor profunzi situaţi mai jos de 20 000 cm^{-1} este în toate cazurile mic.

Termenii impari ai configuraţiilor care conţin electroni $4p$ sînt situaţi mult mai sus faţă de termenul fundamental. În cazul Cr I şi Mn I ei încep de la 23 300 cm^{-1} şi 18 400 cm^{-1}, iar în cazul Cr II şi Mn II de la 46 800 cm^{-1} şi 38 400 cm^{-1}. Numărul termenilor înalţi pari şi impari se obţine destul de mare atît pentru atomii neutri, cît şi pentru ionii simplu încărcaţi, iar spectrele sînt spectre complexe tipice, cu un grad de multiplicitate mare. Multiplicitatea maximă pentru Cr II şi Mn III este egală cu şase, pentru Cr I şi Mn II cu şapte şi pentru Mn I cu opt.

Cele mai intense linii în spectrele Mn şi Cr apar cu ocazia tranziţiilor $s - p$ de tipul $3d^{k+1}4s - 3d^{k+1}4p$ şi $3d^k4s^2 - 3d^k4s4p$, ca urmare a excitării electronului s. De exemplu, în cazul Mn I avem tranziţiile $3d^64s - 3d^64p$ şi $3d^54s^2 - 3d^54s4p$, în cazul Mn II tranziţiile $3d^54s - 3d^54p$.

Trei linii foarte strălucitoare — Mn I 4 034,5, 4 033,1 şi 4 030,8 Å — corespund tranziţiilor $3d^54s\,(a^7S)\,4pz^6P^0_{3/2,\,5/2,\,7/2} - 3d^54s^2a\,{}^6S_{5/2}$ (pe nivelul fundamental), iar alte trei linii, şi ele foarte strălucitoare, 2 801,1, 2 798,3 şi 2 794,8 Å, corespund tranziţiilor $3d^54s\,(a^5S)\,4py^6P^\circ_{3/2,\,5/2,\,7/2} - 3d^54s^2a^6S_{5/2}$. Trei dintre cele mai strălucitoare linii caracteristice Mn II, 2 605,7, 2 593,7 şi 2 576,1 Å, apar cu ocazia tranziţiilor $3d^5\,(a^6S)\,4pz^7P^0_{2,\,3,\,4} - 3d^5\,(a^6S)\,4sa^7S_3$ pe nivelul fundamental. Tranziţii analoge în cazul Cr I dau trei dintre cele mai strălucitoare linii: 4 289,7, 4 274,8 şi 4 254,3 Å. Alte trei linii strălucitoare, Cr I 5 208,4, 5 206,0 şi 5 204,5 Å, corespund tranziţiilor $3d^5\,(a^6S)\,4pz\,{}^5P^\circ_{1,\,2,\,3} - 3d^5\,(a^6S)\,4sa^5S_2$.

Linii intense apar şi cu ocazia tranziţiilor $d - p$ de tipul $3d^k4s - 3d^{k-1}4s4p$ şi $3d^{k-1}4p$, legate de excitarea electronului $3d$. În particular, trei linii foarte strălucitoare, Cr I 3 605,3, 3 593,5 şi 3 578,7 Å, apar cu ocazia tranziţiei $3d^44s\,(a^6D)\,4py^7P^0_{2,\,3,\,4} - 3d^5\,(a^6S)\,4sa^7S_3$. În spectrul Cr II există tripletul 2 065,4, 2 061,5 şi 2 055,52 Å, corespunzător tranziţiilor $3d^4\,(a^5D)\,4pz^6P^0 - 3d^5a^6S_{5/2}$.

În toate exemplele prezentate, unul dintre termenii ce se combină este un termen S alcătuit dintr-un singur nivel şi care se combină cu trei nivele aparţinînd termenului P cu aceeaşi multiplicitate, fapt care conduce la apariţia a trei linii apropiate de mare intensitate. Observăm că „tripleţii"

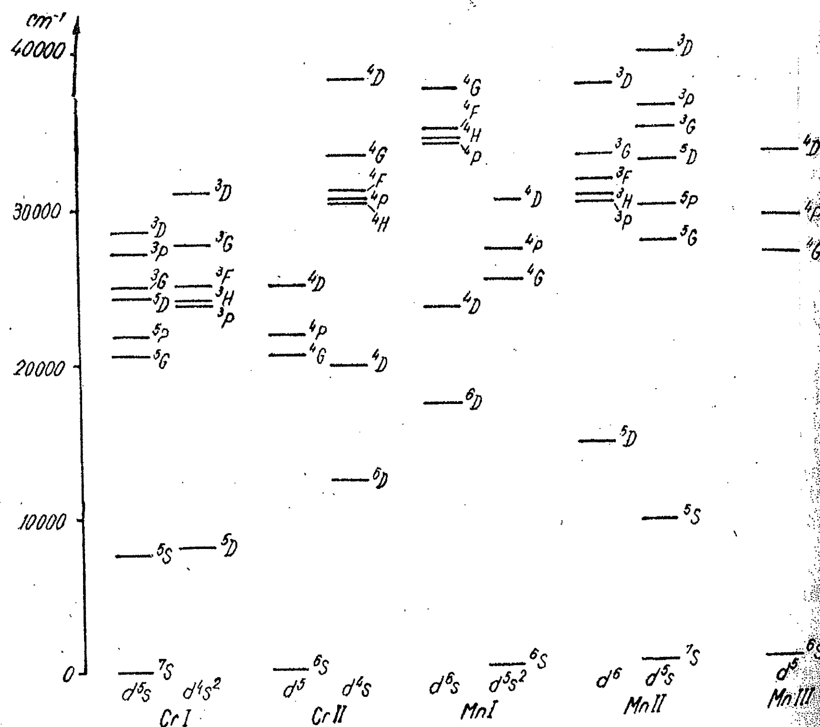


Fig. 12.4. — Termenii profunzi pentru atomii de Mn şi Cr.

caracteristici pentru spectrele Mn şi Cr şi care în realitate sînt nişte septupleţi, sextupleţi şi cvintrupleţi sînt legaţi de existenţa configuraţiei iniţiale $3d^5$, care dă termenul foarte profund $^6S_{5/2}$ *.

Menţionăm că pentru termenii configuraţiei $3d^5$ (de asemenea şi pentru termenii pentru care termenii acestei configuraţii sînt iniţiali) despicările de multipleţi sînt mici. Aceasta este în acord cu faptul că, pentru

* Tocmai în spectrul manganului Catalan a observat în 1922 pentru prima oară multipleţii [220]. La început, seriile de tip $s - p$ Mn I, găsite de Catalan, se considerau ca fiind serii de tripleţi şi de-abia mai tîrziu s-a arătat că acestea sînt serii de sextupleţi şi de octupleţi.

pături formate din electroni echivalenţi şi completate exact pînă la jumătate, despicarea de multipleţi în cazul cuplajului normal trebuie practic să se anuleze * (vezi cap. 9, p. 312). De exemplu, pentru Mn I, lărgimea totală a termenilor de multipleţi $a\ ^4G$, $a\ ^4P$ şi $b\ ^4D$, aparţinînd configuraţiei $3d^56s^2$, reprezintă 22,0, 81,3 şi 71,5 cm^{-1}, în timp ce pentru termenii de multipleţi $a\ ^6D$ şi $a\ ^4D$ aparţinînd configuraţiei $3d^6\,(a\ ^5D)\ 4s$ această lărgime reprezintă 584,9 şi 522,2 cm^{-1}.

Menţionăm de asemenea că pentru configuraţiile Cr, care conţin $3d^4$, sînt caracteristici termenii de multipleţi normali, iar pentru configuraţiile Mn, care conţin $3d^6$, sînt caracteristici termenii de multipleţi inversaţi.

Spectrele atomilor şi ionilor corespunzători ai elementelor din perioadele a cincea şi a şasea sînt asemănătoare cu spectrele atomilor şi ionilor de Cr şi Mn. În particular, trei dintre cele mai strălucitoare linii, Mo I 3 903,3, 3 864,1 şi 3 798,2 Å, sînt analoge celor trei linii mai strălucitoare ale Cr I, condiţionate de tranziţia $z\ ^7P^\circ - a\ ^7S$.

§ 12.5. SPECTRELE ATOMILOR CU PĂTURI d COMPLETATE PÎNĂ LA MAI MULT DE JUMĂTATE

Începînd cu Fe şi cu elementele analoge lui din perioadele a cincea (Ru) şi a şasea (Os), pentru atomii normali şi simplu ionizaţi rolul principal îl joacă configuraţiile care conţin peste cinci electroni d echivalenţi. Acestea sînt configuraţiile care conţin $3d^6$ şi $3d^7$ pentru Fe, $3d^7$ şi $3d^8$ pentru Co şi $3d^8$ şi $3d^9$ pentru Ni. Numărul termenilor pari profunzi creşte în comparaţie cu Cr şi Mn. Numărul total al termenilor este destul de mare, mai ales pentru Fe. Toţi termenii sînt inversaţi, cu rare excepţii. Multiplicitatea maximă este egală cu şapte pentru Fe I, cu şase pentru Fe II şi Co I şi cu cinci pentru Co II şi Ni I.

Importanţa cea mai mare pentru spectroscopie şi analiza spectrală o are, aşa cum am menţionat mai înainte, spectrul fierului. De aceea vom analiza spectrul fierului mai în amănunt. Spectrele Fe I şi Fe II au fost destul de amplu interpretate, s-au stabilit aproximativ 150 de termeni pentru Fe I şi peste 100 de termeni pentru Fe II.

În figura 12.5 sînt prezentaţi termenii cei mai profunzi ai Fe I şi Fe II.

Pentru Fe I sînt caracteristici (vezi (12.2)) termeni pari aparţinînd configuraţiilor $3d^64s^2$ şi $3d^74s$, din rîndul cărora face parte termenul fundamental de cvintupleţi $3d^64s^2\ ^5D$ şi termenii profunzi de cvintupleţi şi de tripleţi $3d^7\,(a\ ^4F)\ 4sa\ ^5F\ a^3F$, cum şi termenii impari aparţinînd configuraţiilor $3d^64s4p$ şi $3d^74p$. Toţi termenii situaţi mai jos de 42 000 cm^{-1} aparţin acestor configuraţii (cu excepţia a doi termeni $3d^8c\ ^3F$ şi $3d^54s^24py\ ^7P^\circ$) ; apar de asemenea şi termeni condiţionaţi de configuraţii care, în afară de

* În cazul neglijării interacţiunilor magnetice, în afara interacţiunii spin-orbită (l_i, s_i) pentru fiecare electron în parte.

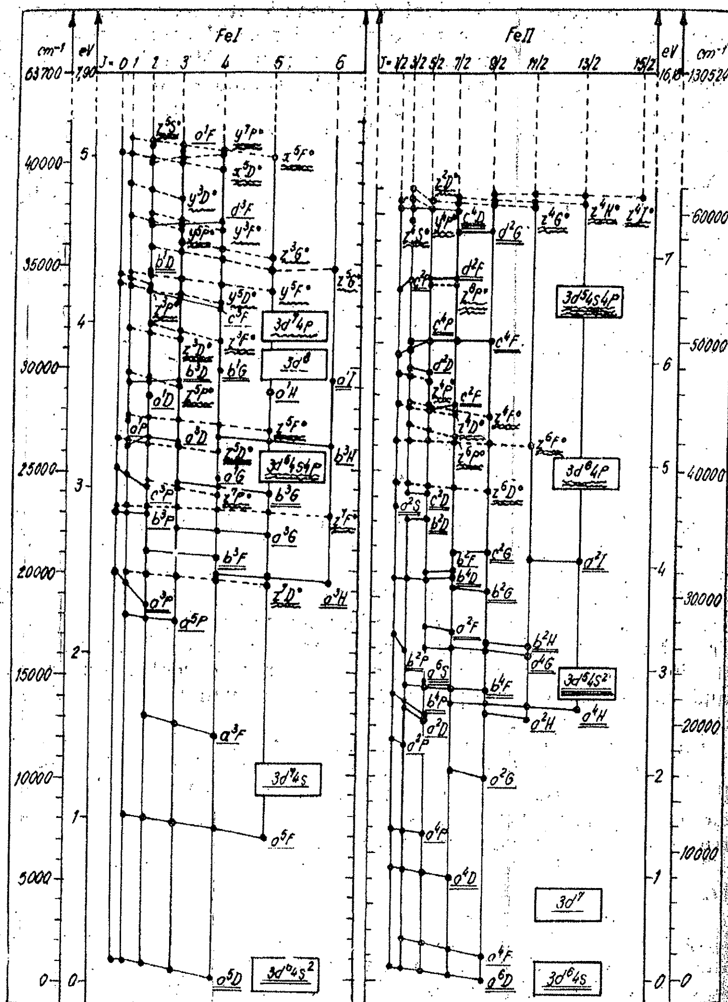


Fig. 12.5. — Schemele nivelelor pentru Fe I şi Fe II.

electronii $3d^6$ şi $3d^7$, conţin electroni $5s$, $6s$, $7s$, $5p$, $4d$ şi $5d$. Pentru toate configuraţiile, cele mai profund se situează termenii care rezultă din termenii iniţiali cei mai profunzi ai Fe II : $3d^6$ ($a\,^5D$) $4sa\,^6D$ $a\,^4D$ şi $3d^7a\,^4F$.

Intensitatea maximă o prezintă cvintupleţii şi tripleţii care iau naştere cu ocazia tranziţiilor dintre termenii pari inferiori $a\,^5D$, aparţinînd configuraţiei $3d^64s^2$ (fundamental), şi $a\,^5F$, $a\,^3F$, aparţinînd configuraţiei $3d^74s$, cum şi triadele de termeni impari superiori $z\,^5D^0$, $z\,^5F^0$ şi $z\,^5P^0$, aparţinînd configuraţiei $3d^64s\,(a\,^6D)\,4p$ şi $y\,^5D^0$, $y\,^5F^0$, $z\,^5G^0$, $y\,^3D^0$, $y\,^3F^0$, $z\,^3G^0$, aparţinînd configuraţiei $3d^74p$ *. Aceşti multipleţi se găsesc în domeniul ultravioletului apropiat şi în regiunea violetă adiacentă din domeniul vizibil.

O dată cu cvintupleţii şi cu tripleţii se observă septupleţi şi multipleţi de intercombinaţie.

Pentru spectrul Fe II sînt caracteristici (vezi (12.3)) termenii pari aparţinînd configuraţiilor $3d^64s$ şi $3d^7$, din rîndul cărora fac parte termenul fundamental $3d^6\,(a\,^5D)\,4sa\,^6D$, termenul profund a ^4D, care rezultă din acelaşi termen iniţial $3d^6a\,^5D$ Fe III şi termenul profund $3d^7a\,^4F$, cum şi termenii impari aparţinînd configuraţiei $3d^64p$. Din categoria acestor termeni fac parte toţi termenii situaţi mai jos de 54 000 cm^{-1} (cu excepţia termenului $3d^54s^2\,a^6S$). Mai sus de 54 000 cm^{-1} apar termenii configuraţiilor $3d^54s4p$ şi $3d^54s^2$, iar dincolo de 78 000 cm^{-1} termenii configuraţiilor cu $3d^6$, care conţin electroni $5s$ şi $5d$.

O intensitate maximă prezintă sextupleţii şi cvadrupleţii care apar cu ocazia tranziţiilor dintre termenii pari inferiori $a\,^6D$ (fundamental) şi a^4D, aparţinînd configuraţiei $3d^6\,(a\,^5D)\,4s$, şi triadele de termeni impari superiori $z\,^6F^0$, $z\,^6D^0$, $z\,^6P^0$, $z\,^4F^0$, $z\,^4D^0$ şi $z\,^4P^0$, aparţinînd configuraţiei $3d^6\,(a^5D)\,4p$**. Aceşti multipleţi se situează în domeniul ultraviolet al spectrului sub 3 000 Å.

Între termenii FeI şi Fe II există o asemănare apreciabilă. Termenii Fe I pot fi obţinuţi din termenii Fe II prin adăugarea unui electron $4s$ sau nl (vezi (12.2) şi (12.3)). Despicările de multipleţi ale termenilor corespunzători Fe I şi Fe II sînt foarte apropiate între ele.

O comparaţie între cei trei termeni mai profunzi ai Fe I cu trei dintre cei mai profunzi termeni ai Fe II este arătată în figura 12.6. Aici prin linii punctate s-au unit nivelele termenilor de multipleţi care corespund unul altuia. Unui nivel cu un J dat aparţinînd unui anumit termen îi corespund nivelele termenilor ce se compară cu $J + 1/2$ şi $J - 1/2$. Mărimile despicărilor termenilor sînt apropiate între ele şi, utilizînd despicările termenului respectiv, putem calcula despicările termenilor ce se compară cu el (amănunte vezi în [15], p. 72). Toate despicările pot fi exprimate cu ajutorul factorului de despicare ζ_{3d}, calculat pentru electronul $3d$. În particular, pentru termenul $a\,^5D$ Fe I despicarea este determinată de pătura $3d^6$. Dat fiind că termenul ^5D este un termen cu o multiplicitate maximă posibilă ($S = 2$, $\varkappa = 2S + 1 = 5$), pentru el, în conformitate cu (9.39), avem $\zeta\,(^5D) = -\dfrac{\zeta_{3d}}{2S} = -\dfrac{\zeta_{3d}}{4}$. Ţinînd seama de regula intervalelor (9.36), obţinem distanţele dintre nivele :

$$^5D_1 - {}^5D_0 = \zeta\,(^5D)\cdot 1, \quad {}^5D_2 - {}^5D_1 = \zeta\,(^5D)\cdot 2,$$

$$^5D_3 - {}^5D_2 = \zeta\,(^5D)\cdot 3, \quad {}^5D_4 - {}^5D_3 = \zeta\,(^5D)\cdot 4$$

* Drept exemplu de cvintupleţi pot servi tranziţiile $3d^64s(a\,^6D)\;4pz\,^5D^0 - 3d^64s^2a\,^5D$ şi $3d^64s\,(a^6D)\;4pz^5F^0 - 3d^64s^2a^5D$, pentru care datele sînt prezentate în tabelele 9.10 şi 9.11 (vezi p. 316 şi 318).

** Perechea cea mai intensă din spectrul Fe II, 2 599,4 şi 2 598,4 Å, aparţine multipletului $a\,^6D - z\,^6D^0$ şi corespunde tranziţiilor $^6D_{9/2} - {}^6D^0_{9/2}$ şi $^6D_{7/2} - {}^6D^0_{5/2}$.

şi despicarea totală a termenului este $^5D_4 - {^5D_0} = \zeta(^5D)\cdot 10 = -\frac{10}{4}\zeta_{3d}$ (semnul minus indică faptul că termenul este inversat). Valoarea experimentală a despicării totale este -978 cm^{-1}, de unde $\zeta_{3d} \approx 390$ cm^{-1}. Pentru termenul $3d^7\,a^4F$ Fe II, în mod analog $\left(S = \frac{3}{2},\ \varkappa = 2S+1 = 4\right)$ $\zeta(^4F) = -\frac{\zeta_{3d}}{3}$, distanţele dintre nivele sînt $^4F_{5/2} - {^4F_{3/2}} = \zeta(^4F)\cdot\frac{5}{2}$,

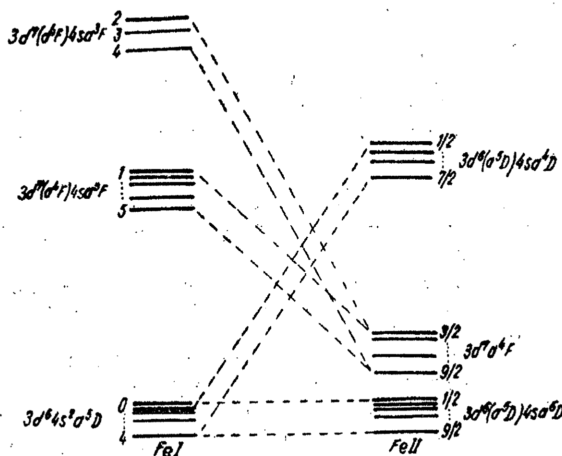


Fig. 12.6. — Termenii profunzi pentru Fe I şi Fe II.

$^4F_{7/2} - {^4F_{5/2}} = \zeta(^4F)\cdot\frac{7}{2}$, $^4F_{9/2} - {^4F_{7/2}} = \zeta(^4F)\cdot\frac{9}{2}$ şi despicarea totală reprezintă $^4F_{9/2} - {^4F_{3/2}} = \zeta(^4F)\cdot\frac{21}{2} = -\frac{21}{6}\zeta_{3d}$. Valoarea experimentală a despicării totale este $-1\,245$ cm^{-1}, de unde $\zeta_{3d} \approx 355$ cm^{-1}. Nu există o contradicţie între faptul că pentru pătura $3d^7$ ζ_{3d} este mai mic decît pentru pătura $3d^6$, deoarece pentru configuraţia $3d^7$ ecranarea trebuie să fie ceva mai mare, fapt care conduce la o micşorare a factorului de despicare (vezi (8.28)).

Pentru fier, spectrele Fe I şi Fe II au importanţa maximă, deoarece spectrele izvoarelor — arce şi scîntei — utilizate de obicei în analiza spectrală şi pentru obţinerea spectrului de comparaţie al fierului sînt formate din linii Fe I şi Fe II. În acelaşi timp, în spectrul arcului predomină liniile atomului neutru de fier Fe I, iar în spectrul scînteii sînt destul de intense liniile atomului de fier simplu ionizat Fe II*.

Pentru spectrul Fe III, care se obţine numai în cazul unei excitări suficient de intense în izvoarele de lumină, sînt caracteristici numeroşi

* În cazul da faţă, denumirile „spectru de arc" pentru spectrul Fe I, şi „spectru de scînteie" pentru spectrul Fe II corespund destul de bine caracterului spectrului fierului în arc şi, respectiv, scînteie (vezi p. 175).

termeni pari aparţinînd configuraţiei $3d^6$, căreia îi aparţine şi termenii fundamentali $a\ {^5D}$* şi $3d^54s$, cum şi numeroşi termeni impari aparţinînd configuraţiei $3d^54p$ şi care se combină cu termenii de mai sus.

Spectrele Co şi Ni sînt mai simple decît spectrul Fe, datorită faptului că pătura $3d$ este aproape completă. În acelaşi timp se manifestă din ce în ce mai intens tendinţa spre consolidarea legăturii electronilor d. În cazul Ni I, cei mai profunzi termeni $a\ {^3F}$ şi $a\ {^3D}$, aparţinînd configuraţiilor $3d^84s^2$ şi $3d^9(a\ {^2D})\ 4s$ se găsesc la aceeaşi profunzime: nivelul fundamental $^3F_4$ este situat mai jos decît nivelul $^3D_3$ numai cu 205 cm^{-1}. În cazul Ni II, termenul fundamental este $3d^9\ a\ {^2D}$, aparţinînd configuraţiei care nu conţine electroni $4s$.

Spectrele Ru, Rh şi Pd din perioada a cincea şi Os, Ir şi Pt din perioada a şasea sînt asemănătoare cu spectrele Fe, Co şi Ni. Ca urmare a unor despicări mari de multipleţi, structura de multipleţi din aceste spectre este mai puţin pronunţată.

§ 12.6 SPECTRELE ATOMILOR CU ELECTRONI EXTERIORI s ÎN AFARĂ DE PĂTURA COMPLETĂ d

În cazul Cu şi Zn şi al elementelor analoge din perioadele a cincea (Ag, Cd) şi a şasea (Au, Hg), configuraţia normală a atomului neutru conţine pătura completă d^{10} şi electroni s: unul în cazul Cu, Ag, Au şi doi în cazul Zn, Cd, Hg. Cu ocazia excitării electronului s apar spectre monoelectronice şi bielectronice tipice; diagrama spectrului monoelectronic al Cu este prezentată în figura 12.7. În principiu însă este posibilă şi excitarea unui electron din pătura d. În cazul grupului Zn, Cd, Hg, pentru excitarea electronului din pătura d este necesară o energie care depăşeşte energia de ionizare, egală cu energia de desprindere a electronului s, şi, în consecinţă, nivelele configuraţiilor de tipul d^9s^2l se situează mai sus de limita de ionizare. Excitarea unor asemenea nivele se face cu ocazia absorbţiei în domeniul ultravioletului de vid depărtat. Asemenea spectre de absorbţie — spectrele de excitare ale electronilor interiori — au fost studiate de către Beutler [222]. Spectrele bielectronice obişnuite ale zincului, cadmiului şi mercurului, situate în domeniile vizibil şi ultraviolet apropiat şi care apar cu ocazia excitării unuia dintre electronii s din pătura exterioară s^2, au fost deja discutate în capitolul 10 (vezi § 10.4).

Cu ocazia excitării electronului din pătura interioară $(n-1)\,d^{10}$, starea iniţială pentru absorbţie este starea $(n-1)\,d^{10}\,ns^2\,{^1S_0}$ ($n = 4, 5, 6$ pentru Zn, Cd, Hg) şi, în virtutea regulii de selecţie pentru numărul cuantic l, $\Delta l = \pm 1$, pot lua naştere configuraţiile

$$(n-1)\,d^9ns^2n'p\ (n-1)\,d^9ns^2n'f, \tag{12.8}$$

* Despicarea totală a acestui termen este de 1 027 cm^{-1}, ceea ce se apropie foarte mult de despicarea totală a termenului fundamental $3d^6\,4s^2\,a\,{^5D}$ Fe I, egală cu 978 cm^{-1}. Deosebirea nu prea mare în ce priveşte despicarea apare datorită ecranării suplementare a celor doi electroni $4s$ în cazul Fe I.

care dau aceiaşi termeni ca şi configuraţiile dp şi df (pătura d^9 este echivalentă cu un singur electron d), prezentate în tabela 9.2. Însă, în virtutea regulii de selecţie (4.156) şi (4.160) pentru numărul cuantic J, trecerea din starea $^1S_0$ $(J = 0)$ este permisă numai în starea cu $J = 1$ şi se pot excita numai următoarele nivele de triade $^1PDF^0$ $^3PDF^0$ şi pentade $^1PDFGH^0$ $^3PDFGH^0$:

$$d^9p\,^1P_1^0\;^3P_1^0\;^3D_1^0;\quad d^9f\,^1P_1^0\;^3P_1^0\;^3D_1^0. \tag{12.9}$$

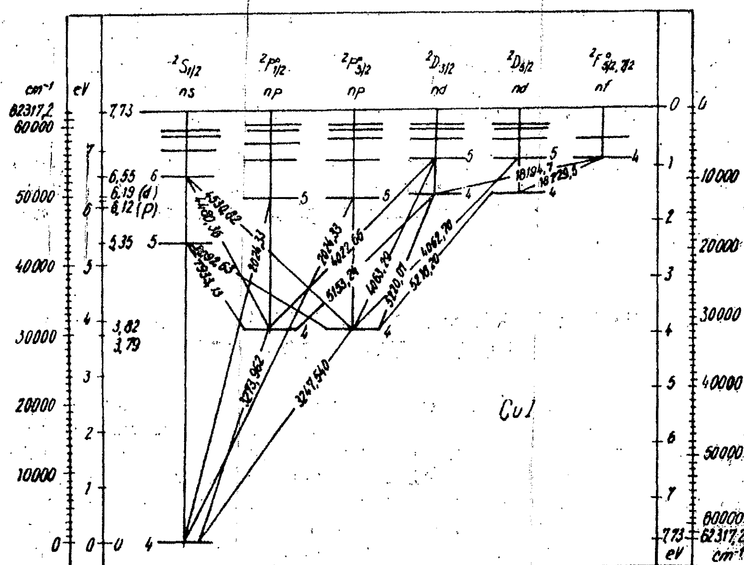


Fig. 12.7. — Diagrama nivelelor de energie ale cuprului.

Pentru Zn, Cd şi Hg se observă deosebit de bine succesiunile de nivele $^1P_1^0$ şi $^3P_1^0$ ale configuraţiei $(n-1)\,d^9ns^2n'p$ $(n' = n,\ n+1,\ n+2, \ldots)$, care converg spre limitele $(n-1)\,d^9ns^2\,^2D_{5/2}$ şi, respectiv, $(n-1)\,d^9ns^2\,^2D_{3/2}$, aparţinînd ionului simplu ionizat al elementului dat. În figura 12.8 este prezentată schema nivelelor ce se obţin în cazul Hg. Nivelul cel mai profund P_1, $5d^96s^26p\,^1P_1^0$ (notat prescurtat $6p\,^1P_1^0$) se situează dedesubtul limitei de ionizare de 84 184 cm^{-1} (10,4 eV) a atomului de mercur (stările $5d^{10}6s^2S_{1/2}$ Hg II) cu 7 321 cm^{-1}, adică aproximativ cu 0,9 eV. Toate celelalte nivele se află deasupra acestei limite de ionizare şi converg spre limitele corespunzătoare stărilor $5d^96s^2\,^2D_{5/2}$ şi $5d^96s^2\,^2D_{3/2}$ Hg II situate faţă de nivelul normal $5d^{10}6s^2\,^1S_0$ Hg I la înălţimea de 119 692 şi 134 732 cm^{-1}, adică aproximativ la 14,9 şi 16,7 eV. Spectrul de absorbţie al Hg, legat de excitarea electronului interior $5d$, se situează sub 1 300 Å şi se întinde pînă la 750 Å.

Excitarea electronilor interiori s-a observat şi pentru o serie de alte elemente în afară de Zn, Cd şi Hg. Se obişnuieşte ca spectrele atomilor neutri şi ale ionilor corespunzători excitării electronilor din păturile interioare să se noteze I^b, I^c, I^d, ... şi II^b, II^c, II^d, ... unde indicii b, c, d, ... corespund excitării păturilor interioare consecutive, considerate din afară spre interior. În felul acesta, spectrele de excitare ale păturii $(n-1)\,d^{10}$, studiate de noi şi aparţinînd atomilor neutri de Zn, Cd şi Hg, se notează Zn I^b, Cd I^c şi Hg I^d [11].

Altfel decît pentru Zn, Ce şi Hg stau lucrurile cu energia de excitare a electronului d pentru Cu, Ag şi Au. Termenului celui mai profund care

apare cu ocazia excitării unui asemenea electron, şi anume termenului $(n-1)\,d^9ns^2\,^2D$ $(n = 4, 5, 6$ pentru Cu, Ag, Au), îi corespund energiile de

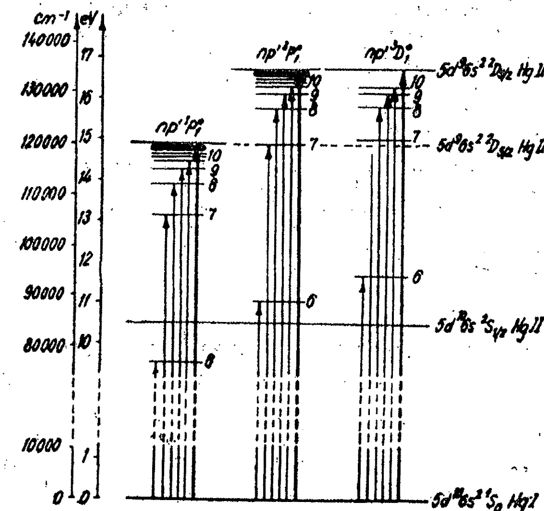


Fig. 12.8. — Nivelele atomului de mercur, corespunzătoare excitării electronului interior.

excitare prezentate în tabela 12.2 (energiile de excitare sînt date în cm^{-1} şi în eV).

Tabela 12.2

Energia de excitare a nivelelor configuraţiei $(n-1)\,d^9\,ns^2$ pentru cupru, argint şi aur

Elementul	Configuraţia	Nivelele		Energia de ionizare
		$^2D_{5/2}$	$^2D_{3/2}$	
Cu	$3d^9\ 4s^2$	11202,6 cm^{-1} 1,39 eV	13245,4 cm^{-1} 1,64 eV	62317,2 cm^{-1} 7,73 eV
Ag	$4d^9\ 5s^2$	30242,3 cm^{-1} 3,75 eV	34714,2 cm^{-1} 4,30 eV	61106,5 cm^{-1} 7,58 eV
Au	$5d^9\ 6s^2$	9161,3 cm^{-1} 1,14 eV	21435,3 cm^{-1} 2,66 eV	74410,0 cm^{-1} 9,23 eV

Alte configuraţii care conţin $(n-1)d^9$ se excită şi ele relativ uşor, mai ale în cazul Cu şi Ag. De aceea pentru atomii elementelor considerate este caracteristică existenţa a două sisteme de termeni: termeni de dubleţi ai

26 — c. 168

configurației de tipul $(n-1)d^{10}n'l$, analogi termenilor atomilor metalelor alcaline, și termeni de dubleți și cvadripleți aparținînd configurațiilor $(n-1)$ $d^9nsn'l$. În mod corespunzător există și două sisteme de tranziții. Cei mai intenși pentru primul sistem sînt dubleții seriei principale $(n-1)d^{10}ns$ $^2S-(n-1)d^{10}n'p\,^2P^\circ$ și pentru al doilea sistem dubleții seriei $nd^9ns^2\,^2D-$ $nd^9nsn'p\,^2P^\circ$. Pentru cel de-al doilea sistem se observă de asemenea cvadru-pleți și multipleți de intercombinație, care se obțin cu ocazia tranzițiilor dintre nivelele termenilor de dubleți și de cvadrupleți.

Menționăm că de excitarea ușoară a electronului din pătura d este legat faptul că elementele considerate pot fi atît monovalente, cît și bivalente sau trivalente. Acest lucru este deosebit de pronunțat la Cu și Au, pentru care energiile de excitare depășesc foarte puțin 1 eV; pentru cupru sînt destul de caracteristice combinațiile în care el este bivalent și pentru aur combinațiile în care acesta este trivalent. Deși argintul, cu o energie de excitare mare, este de regulă monovalent, totuși uneori el apare ca bi- sau trivalent.

§ 12.7. CARACTERISTICILE GENERALE ALE SPECTRELOR ATOMILOR CU PĂTURI f ÎN CURS DE COMPLETARE

Completarea păturilor $(n-2)f$ are loc în perioadele a șasea și a șaptea din sistemul elementelor al lui Mendeleev, pentru $n=6$ și, respectiv, $n=7$. În tabela 12.3 sînt prezentate configurațiile normale ale atomilor și ionilor elementelor la care are loc completarea păturilor f. Pentru fiecare configurație este indicat nivelul fundamental. Datele pentru elementele transuraniene sînt destul de incomplete și configurațiile scrise în paranteze nu sînt sigure.

Nivelele fundamentale ale configurațiilor f^ks^2 se determină conform tabelei 9.7, cu luarea în considerare a faptului dacă termenul corespunzător este normal (pentru $k<7$) sau inversat (pentru $k>7$) (vezi p. 331). Pentru configurația de tipul f^kds^2, termenul fundamental se determină ca urmare a compunerii momentelor păturii f^k cu momentele electronului d; de exemplu pentru configurația normală U, pătura $5f^3$ dă termenul ^4I $(S'=3/2, L'=6)$, iar adăugarea unui electron d $(s=1/2, l=2)$ dă, în conformitate cu regula lui Hund, termenul cel mai profund ^5L $(S=3/2+1/2=2, L=6+2=8)$ cu un nivel fundamental $^5L_6$ $(J=L-S=6)$.

Pentru grupul de elemente din pămînturile rare care urmează după lantan (*lantanide*), electronii f se constată a fi mai puternic legați decît electronii d cu care concurează și configurațiile normale sînt de forma $4f^k6s^2$. Numai pentru Gd și, probabil, pentru Tb (pentru care nu s-a lămurit încă ce configurație este normală, $4f^85d6s^2$ sau $4f^96s^2$), configurația normală conține electronul $5d$. Dimpotrivă, în cazul elementelor care urmează după actiniu (*actinidele*), electronii d concurează cu succes cu electronii f; ultimii sînt legați relativ mai slab decît la lantanide și configurația normală nu numai a Ac, ci și a Th, nu conține electroni f, iar pentru elementele următoare — în particular în cazul U — în locul unuia din electronii f există un electron d. Fără îndoială că pentru elementele transuraniene cu $k>8$, adică începînd cu Cf, configurația normală, analog cu configurațiile lantanidelor

corespunzătoare, nu mai conține electroni d. Aceasta rezultă din tendința generală de consolidare a electronilor f în configurație cu electronii d (vezi mai sus, p. 382).

Cu ocazia ionizării, de regulă, se desprind în primul rînd electronii s, iar după aceea, în cazul cînd există, electronii d. Totuși, în cazuri izolate este posibilă și ordinea inversă de desprindere. În afară de aceasta, în virtutea tendinței de consolidare a legăturii electronilor f, cu ocazia trecerii la treapta următoare de ionizare electronii d pot fi înlocuiți prin electronii f. Datorită complexității spectrelor și a dificultății găsirii nivelelor consecutive care converg spre limita de ionizare, energiile de ionizare pentru majoritatea atomilor și ionilor de lantanide și actinide nu sînt determinate suficient de precis. Pentru atomii normali de lantanide, energiile de ionizare sînt apropiate de 6 eV, iar pentru atomii normali de actinide de 4 eV.

După cum arată tabela 12.3, pentru ionii triplu încărcați se obțin configurațiile normale f^{k-1}, constituite numai din electroni f. Pentru ionii dublu încărcați sînt posibile atît configurații de tipul f^k, cît și configurații de tipul $f^{k-1}d$. Pentru ionii simplu încărcați, sînt posibile configurațiile normale f^ks (mai ales pentru lantanide), $f^{k-1}ds$ și $f^{k-1}s^2$ (ultima pentru actinide). În sfîrșit, pentru atomii neutri, configurațiile normale conțin cîte doi electroni s și uneori un electron d în locul unui electron f.

La începutul perioadei, pentru actinide se întîlnesc configurații (la Th), care conțin nu numai unul, ci și doi electroni d; este drept că cu ocazia trecerii de la Th I la Th II unul dintre electronii d se desprinde, iar cu ocazia trecerii de la Th III la Th IV, apare în locul electronilor d un electron f. Observăm, că din cauza existenței a trei tipuri de electroni ce concură, configurațiile normale pot fi diferite.

Ca și în cazul elementelor cu pături d în curs de completare, cu ocazia completării păturilor f spectrele atomilor și ionilor izoelectronici nu sînt perfect analoge și, dimpotrivă, se observă o asemănare apreciabilă între atomul neutru și ionul elementului respectiv. Acest lucru se datorește existenței aceleiași pături $4f^k$ la atomul normal și la ionul respectiv și se manifestă mai ales în asemănarea spectrelor atomului neutru și a celui simplu încărcat, care prezintă configurații profunde f^ks^2, $f^{k-1}ds^2$ și, respectiv, f^ks, $f^{k-1}ds$. Pentru atomul neutru și cel dublu ionizat, probabil în toate cazurile sau cel puțin în majoritatea lor, configurațiile normale sînt aceleași, ele deosebindu-se numai prin existența la atomul neutru a doi electroni suplimentari a.

Termenii ionilor și atomului normal aparținînd unui element dat pot fi găsiți prin adăugarea consecutivă de electroni la configurația normală $4f^{k-1}$, aparținînd ionului triplu încărcat. În acest caz se pot indica cu ușurință, mai ales pentru termenii profunzi, termenii inițiali. De exemplu, obținem termenii profunzi pentru Gd III adăugînd electronul $5d$ la termenul fundamental $4f^7\,^8S^\circ_{7/2}$ Gd IV, apoi adăugînd încă doi electroni, trecem de la termenii Gd III la termenii Gd II și Gd I.

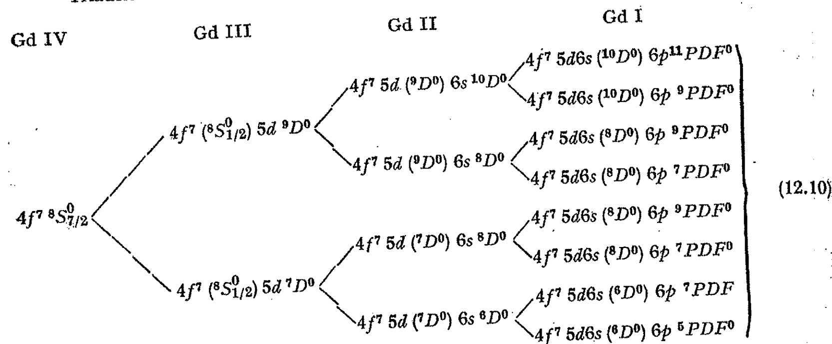
Tabela 12.3

Configurațiile normale ale atomilor și ionilor cu pături f în curs de completare

La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tu 69	Yb 70
La I $5d\ 6s^2$ $^2D_{5/2}$	Ce I $4f^2\ 6s^2$ $^3H_4$	Pr I $4f^3\ 6s^2$ $^4I^\circ_{9/2}$	Nd I $4f^4\ 6s^2$ $^5I_4$	Pm I $4f^5\ 6s^2$ $^6H^\circ_{5/2}$	Sm I $4f^6\ 6s^2$ $^7F_0$	Eu I $4f^7\ 6s^2$ $^8S^\circ_{7/2}$	Gd I $4f^7\ 5d\ 6s^2$ $^9D^\circ_2$	Tb I $(4f^8 5d 6s^2)$ $^8H_{17/2}$	Dy I $4f^{10}\ 6s^2$ $^5I_8$	Ho I $4f^{11}\ 6s^2$ $^4I^\circ_{15/2}$	Er I $4f^{12}\ 6s^2$ $^3H_6$	Tu I $4f^{13}\ 6s^2$ $^2F^\circ_{7/2}$	Yb I $4f^{14}\ 6s^2$ $^1S_0$
La II $5d^2$ $^3F_2$	Ce II $4f^2\ 6s$ $^4H_{7/2}$	Pr II $4f^3\ 6s$ $^5I^\circ_4$	Nd II $4f^4\ 6s$ $^6I_{7/2}$	Pm II $4f^5\ 6s$ $^7H^\circ_2$	Sm II $4f^6\ 6s$ $^8F_{1/2}$	Eu II $4f^7\ 6s$ $^9S^\circ_4$	Gd II $4f^7\ 5d\ 6s$ $^{10}D^\circ_{5/2}$	Tb II $(4f^8 5d 6s)$ $^9H_9$	Dy II $4f^{10}\ 6s$ $^6I_{17/2}$	Ho II $4f^{11}\ 6s$ $^5I_8$	Er II $4f^{12}\ 6s$ $^4H_{13/2}$	Tu II $4f^{13}\ 6s$ $^3F^\circ_4$	Yb II $4f^{14}\ 6s$ $^2S_{1/2}$
La III $5d$ ^2D	Ce III $4f^2$ $^3H_4$	Pr III $4f^3$ $^4I^\circ_{9/2}$	Nd III $4f^2$ $^5I_4$	Pm III $4f^5$ $^6H^\circ_{5/2}$	Sm III $4f^6$ $^7F_0$	Eu III $4f^7$ $^8S^\circ_{7/2}$	Gd III $4f^7\ 5d$ $^2D^\circ_2$	Tb III $(4f^8\ 5d)$ $^8H_{17/2}$	Dy III $4f^{10}$ $^5I_8$	Ho III $4f^{11}$ $^4I^\circ_{15/2}$	Er III $4f^{12}$ $^3H_6$	Tu III $4f^{13}$ $^2F^\circ_{7/2}$	Yb III $4f^{14}$ $^1S_0$
	Ce IV $4f$ $^2F^\circ_{5/2}$	Pr IV $4f^2$ $^3H_4$	Nd IV $4f^3$ $^4I^\circ_{9/2}$	Pm IV $4f^4$ $^5I_4$	Sm IV $4f^5$ $^6H^\circ_{5/2}$	Eu IV $4f^6$ $^7F_0$	Gd IV $4f^7$ $^2S^\circ_{7/2}$	Tb IV $4f^8$ $^7F_6$	Dy IV $4f^9$ $^2H^\circ_{15/2}$	Ho IV $4f^{10}$ $^5I_8$	Er IV $4f^{11}$ $^4I^\circ_{15/2}$	Tu IV $4f^{12}$ $^3H_6$	Xb IV $4f^{13}$ $^2F^\circ_{7/2}$
$k = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Eş 99	Fm 100	Md 101	102
Ac I $6d\ 7s^2$ $^2D_{3/2}$	Th I $6d^2\ 7s^2$ $^3F_2$	Pa I $5f^2 6d 7s^2$ $^4K_{11/2}$	U I $5f^3 6d 7s^2$ $^5L^\circ_6$	Np I $5f^4 6d 7s^2$ $^6L_{11/2}$	Pu I $5f^6\ 7s^2$ $^7F_0$	Am I $5f^7\ 7s^2$ $^8S^\circ_{7/2}$	Cm I $(5f^7\ 6d\ 7s^2)$ $^9D^\circ_2$	Bk I $(5f^8 6d 7s^2)$ $^8H_{17/2}$	Cf I $5f^{10}\ 7s^2$ $^5I_8$	Es I $5f^{12}\ 7s^2$ $^4I^\circ_{15/2}$	Fm I $5f^{12}\ 7s^2$ $^3H_6$	Md I $5f^{13}\ 7s^2$ $^2F^\circ_{7/2}$	$5f^{14}\ 7s^2$ $^1S_0$
Ac II $6d\ 7s$ $^3F_2$	Th II $6d\ 7s^2$ $^2D_{3/2}$	Pa II $(5f^2 6d 7s)$ $^5K_5$	U II $5f^3\ 7s^2$ $^4I^\circ_{9/2}$	Np II $5f^4 7s^2$ $^5I_4$	Pu II $(5f^6\ 7s)$ $^8F_{1/2}$	Am II $5f^7\ 7s$ $^9S^\circ_4$	Cm II $(6f^7 6d\ 7s)$ $^{10}D^\circ_{5/2}$	Bk II $(5f^8 6d 7s)$ $^9H_9$	Cf II $5f^{10}\ 7s$ $^6I_{17/8}$	Es II $5f^{11}\ 7s$ $^5I^\circ_8$	Fm II $5f^{12}\ 7s$ $^2H_{13/2}$	Md II $5f^{13}\ 7s$ $^3F^\circ_4$	$5f^{14}\ 7s$ $^2S_{1/2}$
Ac III $6d$ $^2D_{3/2}$	Th III $6d^2$ $^3F_2$	Pa III $(5f^2\ 6d)$ $^4K_{11/2}$	U III $(5f^3\ 6d)$ $^5L^\circ_6$	Np III $(5f^4\ 6d)$ $^6L_{11/2}$	Pu III $(5f^6)$ $^7F_6$	Am III $(5f^7)$ $^8S^\circ_{7/2}$	Cm III $(5f^7\ 6d)$ $^9D^\circ_2$	Bk III $(5f^8\ 6d)$ $^8H_{17/2}$	Cf III $(5f^{10})$ $^5I_8$	Es III $5f^{11}$ $^4I^\circ_{15/2}$	Fm III $5f^{12}$ $^3H_6$	Md III $5f^{13}$ $^2F^\circ_{7/2}$	$5f^{14}$ $^1S_0$
	Th IV $5f$ $^2F^\circ_{5/2}$	Pa IV $5f^2$ $^3H_4$	U IV $5f^3$ $^4I^\circ_{9/2}$	Np IV $5f^4$ $^5I_4$	Pu IV $5f^5$ $^6H^\circ_{5/2}$	Am IV $5f^6$ $^7F_0$	Cm IV $5f^7$ $^8S^\circ_{7/2}$	Bk IV $5f^8$ $^7F_6$	Cf IV $5f^9$ $^6H^\circ_{15/2}$	Es IV $5f^{10}$ $^5I_8$	Fm IV $5f^{11}$ $^4I^\circ_{15/2}$	Md IV $5f^{12}$ $^3H_6$	$5f^{13}$ $^2F^\circ_{7/9}$
$k = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Triadele caracteristice de termeni Gd I pot fi obținute în felul următor:



(12.10)

Termenii analogi D pentru Eu II și Eu I se obțin din configurația $4f^7\,^8S^0_{7/2}$ Eu III. Este caracteristic faptul că termenul inițial $^9D^0$ Gd III și Eu II este normal, iar termenul $^7D^0$ este inversat. Termenii care rezultă din aceștia sînt de asemenea normali și respectiv inversați, fapt care permite stabilirea termenilor inițiali.

Spectrele elementelor cu pături f în curs de completare sînt și mai complicate decît spectrele elementelor cu pături d în curs de completare și reprezintă spectrele atomice cele mai complexe. Acest lucru este condiționat nu numai de faptul că din configurații de tipul f^k rezultă mai mulți termeni decît din configurații de tipul d^k, ci și de existența electronilor concurenți de trei tipuri (electroni f, d și s) în loc de electroni de două tipuri (electroni d și s). În același timp este important faptul că configurațiile $d^{k-1}s^2$ și $f^{k-1}s^2$, $f^{k-1}sd$ și f^ks, f^kd au *paritate diferită*, în timp ce configurațiile d^ks, caracteristice pentru elemente cu pături d în curs de completare, au aceeași paritate (vezi p. 389). Deosebirea dintre paritățile configurațiilor care conțin f^{k-1} și f^k conduce la apariția a două sisteme de tranziții: tranziții $f^{k-1}sd - f^{k-1}pd$, $f^{k-1}sd - f^{k-1}sp$ și tranziții $f^ks - f^kp$, $f^kd - f^kp$, care diferă prin paritatea nivelelor inferioare și prin paritatea nivelelor superioare.

La o complicare maximă a spectrelor conduce existența configurațiilor care conțin, în afară de electroni f, unul sau doi electroni d. Concomitent cu tranzițiile de tipul $s - p$, care dau un spectru mai simplu, alcătuit din linii intense, au loc tranziții de tipul $p - d$ și $d - f$, care dau un spectru mai complex, alcătuit din linii mai puțin intense, însă foarte numeroase. Din categoria unor asemenea tranziții fac parte tranzițiile $f^{k-1}ds^2 - f^{k-1}ps^2$ și $f^ks^2 - f^{k-1}ds^2$ pentru atomii neutri și tranzițiile $f^{k-1}ds - f^{k-1}ps$ și $f^ks - f^{k-1}ds$ pentru ionii simplu încărcați.

Pentru atomii dublu și triplu ionizați pentru care configurațiile normale nu conțin electroni s (vezi tabela 13.3), tranzițiile de tipul $d - f$ și $p - d$ joacă un rol esențial; din rîndul lor fac parte tranzițiile $f^k - f^{k-1}d$ și $f^{k-1}d - f^{k-1}p$.

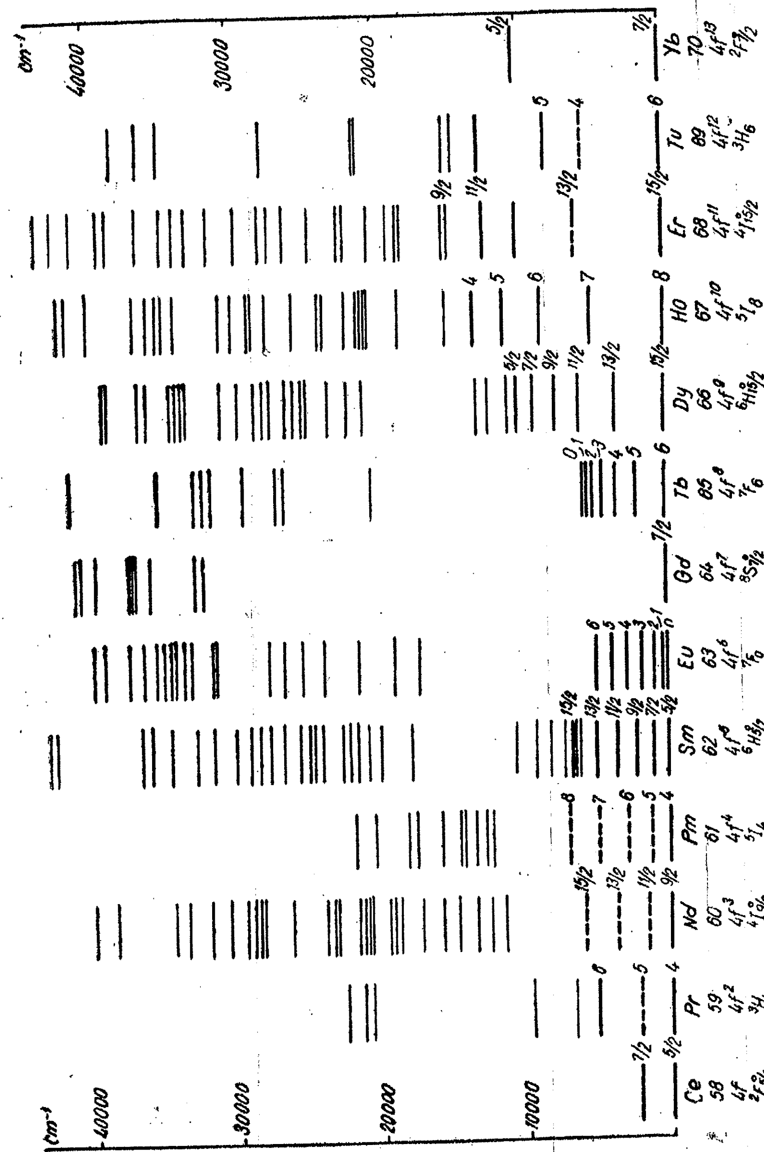


Fig. 12.9. — Termenii configurațiilor f^k pentru ionii cu trei sarcini, aparținînd elementelor din familia pămînturilor rare.

Modificarea spectrelor elementelor considerate în funcție de numărul electronilor *f* este analogă modificărilor spectrelor elementelor cu pături *d* în curs de completare atunci cînd variază numărul electronilor *d* (vezi p. 388). Schemele nivelelor se complică o dată cu creșterea numărului electronilor *f* de la 1 la 6 și cu micșorarea numărului lor de la 13 la 8, există o simetrie apreciabilă pentru păturile f^k și f^{14-k} de la margini spre centrul grupului de lantanide și actinide, se mărește distanța dintre termenul fundamental și cei superiori; ea atinge un maxim pentru pătura f^7 cu un termen fundamental foarte profund $^8S^0$, reprezentînd pentru Gd IV aproximativ 31 000 cm^{-1}, adică 4 eV. Deosebit de intuitivă este modificarea așezării nivelelor în funcție de numărul electronilor *f* pentru ionii de lantanide triplu încărcați care au configurații normale pe tipul $4f^k$. În figura 12.9, analog cu 12.2, sînt arătate nivelele ionilor pentru configurațiile $4f^k$, determinate pe baza studiului spectrelor ionilor de lantanide în cristale și soluții.

În cristale și soluții care conțin pămînturi rare (lantanide) există, de regulă, ioni triplu încărcați. Între nivelele configurației $4f^k$ se observă tranziții în absorbție și în emisie, interzise pentru radiația de dipol a atomilor și ionilor liberi. Avem de-a face fie cu tranziții de dipol și de cvadripol magnetici, fie cu tranziții de dipol *forțate*, condiționate de nerespectarea regulilor de selecție ca urmare a acțiunii cîmpurilor electrice ale ionilor înconjurători. Probabilitățile unor asemenea tranziții pot ajunge pînă la $10^3 - 10^4$ s^{-1} [230]. În cîmpurile electrice ale ionilor înconjurători, nivelele ionilor de lantanide triplu încărcați se despică; aceste despicări nu depășesc însă cîteva sute de cm^{-1} și sînt mult mai mici decît despicările de multipleți. De aceea studiul spectrelor caracteristice discrete ale ionilor elementelor pămînturilor rare în cristale și în soluții permite să se determine așezarea nivelelor corespunzătoare configurațiilor $4f^k$. Din punct de vedere intuitiv, caracterul discret al spectrelor este determinat de faptul că dimensiunile păturii *f* a ionilor sînt mici (raza acestei pături este de ordinul a 0,5 Å) și, din această cauză, pătura *f* este bine protejată față de acțiunile exterioare, acțiuni care conduc doar la o despicare relativ mică a nivelelor.

Menționăm că tranziții analoge sînt posibile și în cazul ionilor dublu și triplu încărcați ai elementelor cu pături *d* în curs de completare, în particular în cazul Cr, Mn și Fe [229]. În aceste cazuri însă, despicările nivelelor ionului în cîmpul electric al ionilor înconjurători din cristal sau soluție sînt de același ordin de mărime sau mai mari decît despicările de multipleți.

O dată cu creșterea numărului electronilor din pătura *f* cresc apreciabil despicările de multipleți ale termenilor aparținînd configurațiilor f^k. Această situație este determinată de faptul că factorii de despicare ζ_{nf}, în conformitate cu formula (8.28), cresc o dată cu creșterea sarcinii efective $Z^* = Z - s$, unde *s* este constanta de ecranare care rămîne aproximativ constantă pentru pătura ce se completează; pentru pătura $4f^ks$ este egală aproximativ cu 35 și Z^* variază cu ocazia trecerii de la Ce ($Z = 58$) la Yb ($Z = 70$) de la 23 la 35, ceea ce conduce, ca urmare a proporționalității factorilor de despicare cu Z^{*4}, la o creștere apreciabilă a despicărilor de multipleți. Pentru Yb IV, mărimea despicării de dubleți a termenului este de 10 300 cm^{-1} și depășește mărimea acestei despicări la Ce IV, egală cu 2 250 cm^{-1} mai mult decît de 4,5 ori (vezi [15], §23).

Mai jos sînt analizate mai în amănunt spectrele atomilor și ionilor atomilor cu pături *f* în curs de completare.

§ 12.8. SPECTRELE ATOMILOR CU PĂTURI *f* COMPLETATE PÎNĂ LA MAI PUȚIN DE JUMĂTATE

Spectrele elementelor la care păturile *f* sînt completate pînă la mai puțin de jumătate — La, Ce, Pr, Nd, Pm din perioada a șasea și Ac, Th, Pa, U, Np din perioada a șaptea — se complică atît cu creșterea numărului de

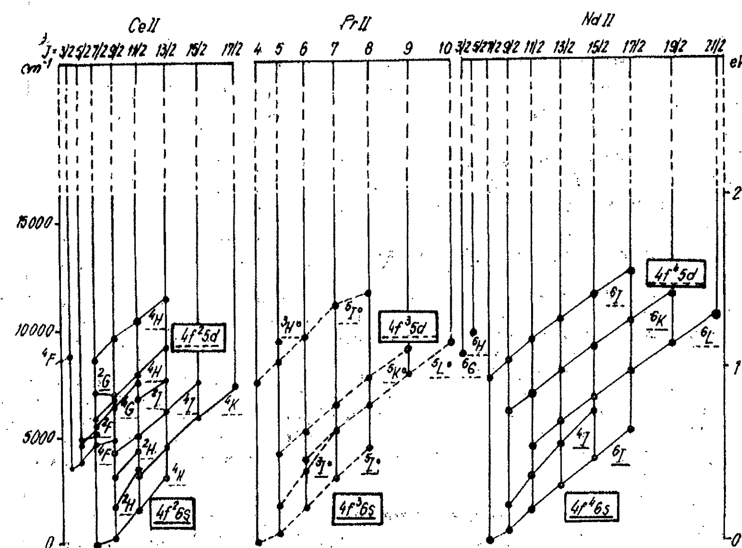


Fig. 12.10. — Termenii configurațiilor $4f^k$ pentru Ce II, Pr II și Nd II.

electroni *f*, cît și cu trecerea de la atomii ionizați ai elementului dat la cei neutri. În mod analog ca la elementele cu pături *d* în curs de completare, are loc o creștere a multiplicității maxime. În particular, la U I ea atinge șapte ($S = 3$).

În cazul La, configurațiile cele mai profunde nu conțin încă electroni *s*, însă pentru configurațiile excitate acești electroni încep să joace un rol esențial. Spectrele La III, La II și La I, cu configurațiile normale $5d$, $5d^2$ și $5d6s^2$, sînt spectre tipice monoelectronic, bielectronic și, respectiv, trielectronic care treptat se complică. Spectre și mai complicate prezintă Ce, Pr și Nd, pentru care sînt caracteristice configurațiile $4f^2$, $4f^3$ și $4f^4$, care dau termeni așezați foarte asemănător cu cei prezentați în figura 12.10 pentru Ce II, Pr II și Nd II. Se obțin termeni de multipleți corect așezați, care pledează în favoarea faptului că cuplajul este apropiat de cel normal. Spectrul

însă este foarte complicat, deoarece în afară de nivelele profunde ale configurațiilor $4f^k5d$ și $4f^k6s$ există și alte nivele profunde și numeroase de paritate opusă, corespunzătoare configurațiilor $4f^{k-1}5d^2$ și $4f^k5d6s$. Aceasta conduce la apariția unui al doilea sistem de tranziții, care oferă, e drept, linii mai puțin intense, însă în schimb destul de numeroase. Liniile cele mai intense se obțin cu ocazia tranzițiilor de tipul $4f^2(^3H)\,6s - 4f^2(^3H)\,6p$ pentru Ce II, $4f^3(^4I^0)6s - 4f^3(^4I^0)6p$ pentru Pr II și $4f^4(^5I)6s - 4f^4(^5I)6p$ pentru Nd II. Aceste tranziții se încadrează în primul din sistemele menționate.

Un interes apreciabil îl prezintă spectrele unor elemente importante din grupa actinidelor, analoge spectrelor Ce și Nd, și anume spectrele Th și U. Așa cum s-a menționat la începutul paragrafului precedent, pentru actinide electronii d sînt legați relativ mai puternic decît la lantanide. La Th configurațiile normale Th I, Th II și Th III nu conțin electroni f și numai la Th IV drept stare fundamentală este starea $4f\ ^2F^0_{5/2}$, ca și la Ce IV; la ultimul însă, electronul d este legat mult mai slab. Spectrele Th IV, Th III, Th II și Th I sînt spectre mono-, bi-, tri- și cvadruelectronice. Chiar spectrul bielectronic al Th III, cu configurațiile pare profunde $6d^2$, $6d7s$, $6s^2$ și cu configurațiile impare profunde $5f6d$ și $5f6s$, este suficient de complex.

Trebuie menționat că pentru Th III așezarea nivelelor pentru majoritatea configurațiilor diferă mult de așezarea care trebuie să aibă loc în cazul cuplajului normal, iar pentru configurațiile puternic excitate cuplajul este apropiat de cuplajul (j, j). Exemplul tipic de cuplaj (j, j) (fig. 9.1, p. 290, jumătatea din dreapta) prezentat mai sus se referă tocmai la Th III. În cazul Th III, Racah [218] a efectuat un calcul semiempiric pentru așezarea nivelelor, utilizînd datele experimentale ale lui Klinkenberg, și a obținut pentru toate configurațiile studiate un bun acord cu experiența; deosebirea dintre pozițiile calculate ale nivelelor și cele observate experimental nu depășesc cîteva sute de cm^{-1} în cazul unor distanțe între nivelele inferior și superior ale configurației pînă la 35 000 cm^{-1} (pentru configurația $5f^2$, nivelele Th III sînt situate între 16 000 și 51 000 cm^{-1}).

Datorită existenței a două sisteme de nivele profunde, par și impar, în spectrul Th III există două sisteme de tranziții. Același lucru se obține și pentru spectrul foarte complex al Th II. Pentru nivelele Th II pot fi indicate inițiale corespunzătoare ale lui Th III.

Studiul comparativ al nivelelor de energie pentru Th II, Th III și Th IV arată o consolidare treptată a electronului de legătură $5f$ în comparație cu electronul $6d$. Diferența dintre energiile termenilor D și F este

Th II	Th III	Th IV	
$5d7s^2\ ^2D - 5f7s^2\ ^2F^0$	$5d7s\ ^3D - 5f7s\ ^3F^0$	$6d\ ^2D - 5f\ ^2F^0$	(12.11)
− 0,52 eV	0,37 eV	1,22 eV	

Uraniul prezintă un spectru foarte complex, care conține multe mii de linii. U I are configurația normală $5f^36d7s^2$, iar U II—$5f^37s^2$. Numărul nivelelor profunde nu este mare, însă este destul de mare numărul nivelelor excitate, fapt care conduce la apariția unui spectru foarte complex. Nivelele profunde U I și U II sînt arătate în figura 12.11. Au fost găsite numai nivelele cele mai profunde ale termenilor cu o multiplicitate mare. Pentru confi-

gurațiile care conțin electroni d se obțin valori foarte mari ale lui L, care ajung pînă la 9 (termeni M) și în mod corespunzător valori destul de mari ale lui J. Pentru U II, în afară de nivelele impare ale configurațiilor $5f^37s^2$, $5f^36d7s$

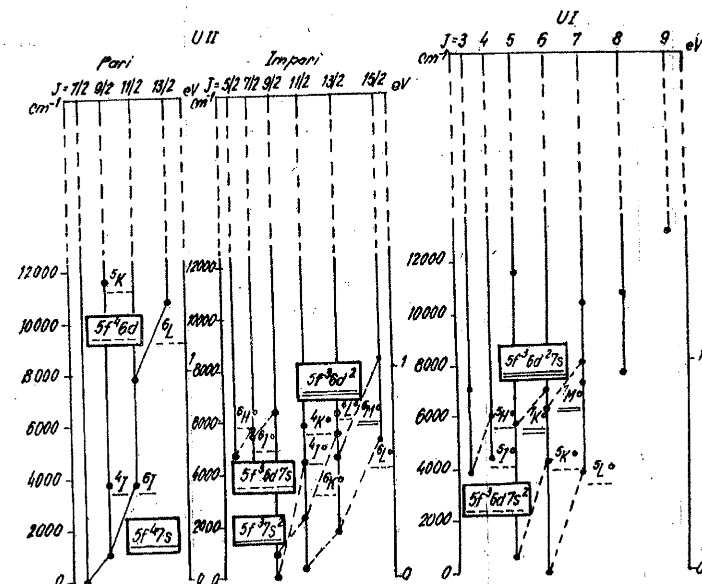


Fig. 12.11. — Nivelele profunde U I și U II.

și $5f^36d^2$, au fost stabilite nivele pare aparținînd configurațiilor $5f^47s$ și $5f^46d$, analoge nivelelor pare ale Nd II (vezi fig. 12.11) *.

Numeroasele nivele excitate înalte ale U II și U I se pot caracteriza prin valorile lui J, însă clasificarea lor întîmpină dificultăți, deoarece fără îndoială cuplajul existent nu este cel normal și are loc, probabil, o interacțiune între configurații (vezi p 291).

Așezarea nivelelor profunde U I și U II poate fi ușor urmărită, indicînd pentru nivelele U I nivelele inițiale ale U II; pentru U II se pot indica nivelele inițiale ale U III (amănunte vezi în [15], p. 383).

În comparație cu spectrele Nd, spectrele U se caracterizează printr-un rol mai însemnat al configurațiilor care conțin f^3 față de cel al configurațiilor care conțin f^4.

* Poziția relativă a celor două sisteme de nivele nu s-a stabilit încă. Probabil cel de-al doilea sistem (par) se găsește aproximativ cu 5 000 cm^{-1} mai sus față de primul, lucru nearătat în figura 12.11.

§ 12.9. SPECTRELE ATOMILOR CU PĂTURI f COMPLETATE PÎNĂ LA JUMĂTATE SAU MAI MULT

Pentru elementele cu pături f completate aproximativ pînă la jumătate — Sm, Eu şi Gd din perioada a şasea şi Pu, Am şi Cm din perioada a şaptea — este caracteristică existenţa unui număr mic de nivele profunde, corespunzătoare termenilor cu multiplicitate maximă. Pentru pătura f^6 (de asemenea şi pentru pătura f^8) se obţine un termen de septupleţi ^7F, format din şapte nivele cu valorile lui J cuprinse între 0 şi 6, iar pentru pătura f^7 un singur termen de octupleţi $^8S^0_{7/2}$ (vezi p. 306). În ultimul caz, acest nivel este situat extrem de profund. Spectrele elementelor în cauză sînt mai simple decît spectrele elementelor cu pături f, completate pînă la mai puţin de jumătate şi conţin linii foarte intense.

În figura 12.12 este prezentată schema nivelelor profunde pentru Sm I şi Sm II. Pentru Sm II se obţin doi termeni profunzi ^8F şi ^6F ai configuraţiei $4f6s$, iar pentru SM I termenul profund ^7F aparţinînd configuraţiei $4f^66s^2$. Tranziţiile dintre aceşti termeni şi termenii configuraţiilor $4f^66p$ şi $4f^66s6p$ dau liniile caracteristice cele mai intense ale Sm II şi, respectiv, Sm I.

Pentru Eu se obţine un spectru şi mai caracteristic decît în cazul Sm, cu linii foarte intense. În cazul Eu III, drept nivel fundamental este nivelul $4f^7\ ^8S^0_{1/2}$. Adăugarea unui electron $6s$ dă doi dintre cei mai profunzi termeni aparţinînd nivelului Eu II a $^9S^0_4$ şi a $^7S^0_3$ ai configuraţiei $4f^7\,(^8S^0)\,6s$, iar adăugarea unui electron $5d$ dă doi termeni profunzi de multipleţi a^9D^0 şi a $^7D^0$ ai configuraţiei $4f^7\,(^8S^0)5d$. Aceste nivele impare se combină cu nivelele pare mai înalte ale termenilor z^9P şi $z^7\ P$ ai configuraţiei $4f^7(^8S^0)6p$, dînd cele mai intense linii din spectru, linii $4f^76s—4f^76p$, analoge liniilor primului termen al seriei principale din spectrul monoelectronic, cu singura deosebire că electronul exterior se adaugă la o pătură al cărei spin nu este nul, ci egal cu 7/2. Drept nivel fundamental la Eu I este nivelul $4f^76s^2a^8S^0_{7/2}$, ale cărui combinări cu nivelele termenilor $z\ ^{10}P$, $z\ ^8P$, $z\ ^6P$, y^8P ai configuraţiei $4f^76s6p$ dau liniile cele mai intense din spectru. Aceste linii sînt analoge cu liniile primului termen al seriei principale dintr-un spectru bielectronic.

Gd prezintă un spectru mai complicat decît Eu. Totuşi, şi în cazul Gd sînt caracteristici termeni pentru care drept termen fundamental este termenul $4f^7\ ^8S^0$. Acesta este cazul ionului GdIV izoelectronic cu ionul Eu III. Din acest termen rezultă termenii $4f^7\,(^8S^0)\,6s\ ^9S^0\,^7S^0$ Gd III, $4f^7\ (^8S^0)6s^2\ ^8S^0$ Gd II şi $4f^76s^2(^8S^0)5d\ ^9D^0\,^7D^0$ Gd I, de asemenea şi termenii $4f^7(^8S^0)5d\ ^9D^0\,^7D^0$ Gd III, din care, la rîndul lor (vezi schema 12.10), se obţin alţi numeroşi termeni Gd II şi Gd I. Toate liniile intense din spectrele Gf II şi Gd I corespund tranziţiilor al căror termen iniţial este $4f^7\ ^8S^0$. În figura 12.13 este prezentată schema nivelelor profunde Gd I şi Gd II. Sînt caracteristici termenii cu o multiplicitate mare, care atinge 10 la Gd II şi 11 la Gd I. Respectarea riguroasă a regulii intervalelor arată că cuplajul pentru configuraţiile profunde este apropiat de cel normal. Spectrele Gd II şi Gd I sînt exemple

reuşite de spectre suficient de complexe şi care totuşi, au putut fi interpretate cu succes [231].

Dintre elementele grupului actinidelor, spectrul cel mai simplu îl prezintă Am. Nivelul fundamental al Am I este $5f^77s^2\ ^8S^0_{7/2}$, iar nivelul fun-

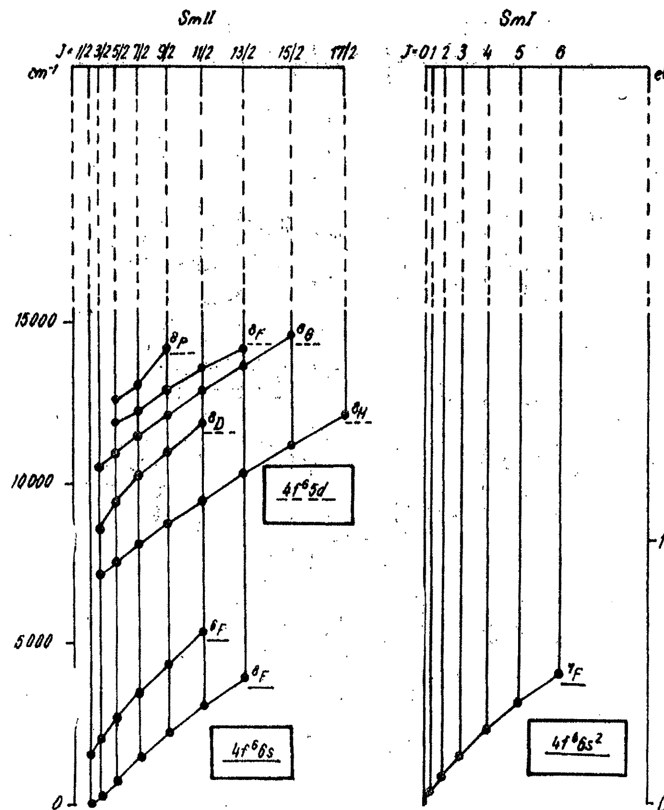


Fig. 12.12 — Schema nivelelor profunde pentru Sm I şi Sm II.

damental Am II $5f^77s\ ^9S_4$, ca şi în cazul Eu I şi Eu II. În spectru există linii destul de intense, care, ca şi în cazul europiului, fac spectrul destul de caracteristic. Pentru Cm, elementul următor după americiu, atomul neutru are configuraţia normală $5f^76d7s^2$, analogă configuraţiei normale a atomului neutru de Gd.

Elementele situate dincolo de Gd în perioada a şasea şi dincolo de Cm în perioada a şaptea au pături f completate pînă la mai mult de jumătate şi

au spectre foarte complicate, mult mai puţin caracteristice decît spectrele elementelor cu pături f completate pînă la jumătate. Pe măsură ce completarea păturii f se apropie de sfîrşit, spectrele se simplifică din nou şi structura lor devine mai caracteristică. Cel mai complex este spectrul Tb, iar spectrele

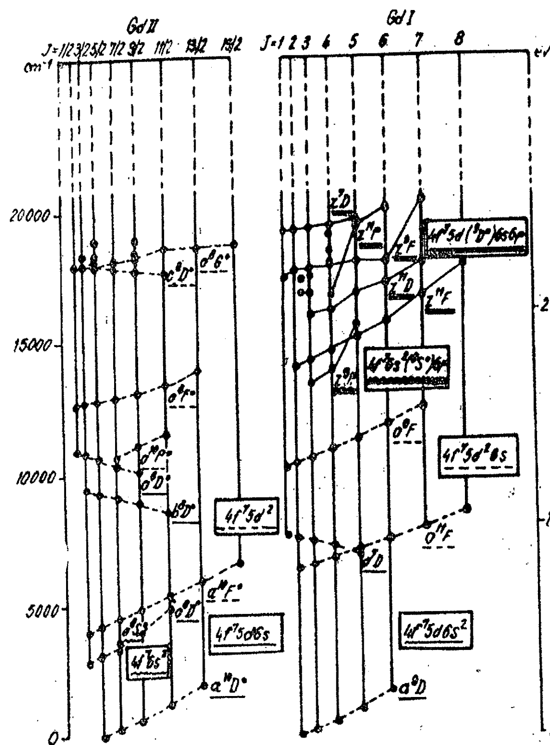


Fig. 12.13. — Schema nivelelor profunde pentru Gd I şi Gd II.

Dy, Ho şi Er sînt mai simple; şi mai simplu este spectrul Tu, cu configuraţiile normale $4f^{13}6s^2$ pentru atomul neutru şi $4f^{13}6s$ pentru atomul simplu ionizat. În cazul Yb şi Lu există deja o pătură completă, $4f^{14}$. Despicările de multipleţi pentru termenii păturii f se obţin destul de mari (vezi p. 408).

Drept exemplu de despicare de multipleţi la atomii cu pături f apropiate de completare totală se poate analiza cazul Tu I şi Tu II. În cazul Tu I, termenul de dubleţi inversat $4f^{13}6s^2\ {}^2F^0$ este fundamental; despicarea lui este de 8 771,2 cm^{-1}, adică de peste 1 eV. Configuraţia normală Tu II

$4f^{13}6s$ dă patru nivele, a căror aşezare corespunde schemei de cuplaj (J, j), aşa cum arată compararea acestor nivele cu nivelele Tu I (vezi fig. 12.14). Distanţa dintre centrele de greutate ale perechilor de nivele Tu II este 8 775,6 cm^{-1}, valoare care diferă numai cu 3,4 cm^{-1} de despicarea termenului ${}^2F^0$

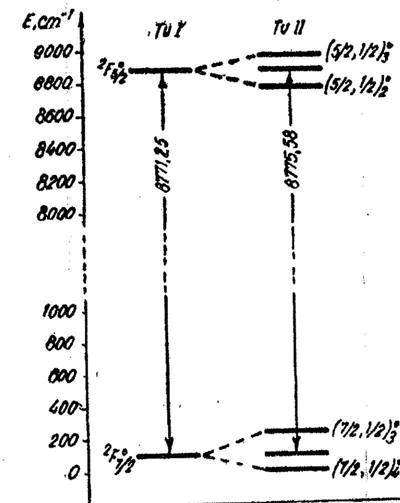


Fig. 12.14. — Nivelele profunde ale Tu I şi Tu II.

Tu I. Avem un caz destul de tipic de cuplaj (J, j) în conformitate cu schema (9.51).

Spectrele actinidelor cu pături $5f$ completate pînă la mai mult de jumătate, cu alte cuvinte spectrele elementelor transuraniene depărtate, începînd cu Bk ($Z = 97$), trebuie să fie analoge spectrelor lantanidelor cu pături $4f$ completate pînă la mai mult de jumătate, începînd cu Tb ($Z = 65$). În cazul elementului transuranian cu numărul de ordine $Z = 102$, trebuie să existe deja pătura $5f$ completă (vezi tabela 12.3).

13

Spectrele Roentgen

§ 13.1. CARACTERIZAREA GENERALĂ A SPECTRELOR ROENTGEN DE ABSORBȚIE ȘI EMISIE

Spectrele Roentgen ale atomilor se încadrează în mod firesc în sistematica generală a spectrelor atomice. Ele apar cu ocazia excitării electronilor din păturile interioare ale atomilor și deosebirea lor față de spectrele optice din domeniile vizibil și ultraviolet este determinată de faptul că aceste pături sînt complete și de aceea trecerea electronului dintr-o pătură în alta nu este posibilă pînă cînd în cea din urmă nu apare un loc liber. Un spectru Roentgen de absorbție obișnuit corespunde trecerii electronului dintr-o pătură interioară dincolo de limitele atomului, adică trecerii de pe un nivel discret al păturii interioare pe nivelele continue, adiacente limitei de ionizare (fig. 13.1 *a*). În felul acesta, cu ocazia absorbției fotonului, atomul se ionizează, tot astfel cum se ionizează atomul de hidrogen aflat în starea fundamentală $1s^2\ ^2S_{1/2}$ cu ocazia absorbției fotonului cu o energie mai mare de 13,60 eV. Deosebirea constă numai în aceea că pentru smulgerea electronului dintr-o pătură profundă, unde el este mai puternic legat, energia fotonului trebuie să fie suficient de mare. Pentru ionizarea atomilor elementelor grele pe seama smulgerii electronului (pe seama efectului fotoelectric) din pătura $1s$, este necesară o energie de ordinul a 100 000 eV. De exemplu, pentru U, limita de ionizare pentru electronul $1s$ corespunde unei energii de $1{,}164 \cdot 10^5$ eV.

În spectroscopia Roentgen, numerele de undă și frecvențele se exprimă de obicei în unități egale cu constanta lui Rydberg R, în rydbergi (notați, de obicei, prin Ry). Aceste unități pot servi și drept unități de energie (vezi p. 22) : 1 R = 13,60 eV. În mod corespunzător, energia de ionizare pentru U este egală cu $8\,555$ R $= 8\,555 \cdot 13{,}60 = 1{,}164 \cdot 10^5$ eV.

Experimental, absorbția începe lîngă limita de ionizare printr-un salt brusc, iar după aceea scade treptat, așa cum se arată schematic în partea de jos a figurii 13.1 *a*. Din această cauză se vorbește frecvent despre *marginile de absorbție*. Poziția marginii de absorbție în spectru dă valoarea energiei de ionizare.

În realitate, marginea de absorbție nu este absolut bruscă. În apropierea limitei de ionizare există nivele de energie libere (arătate în fig. 13.1 punctat) pe care este posibilă trecerea electronului și în felul acesta marginea de absorbție poate avea o structură fină cu distanțe dintre

27 — c. 168

componente de ordinul cîtorva eV, adică de ordinul zecimilor de Ry. Se înţelege că această structură poate fi pusă în evidenţă numai în cazul în care aparatele de roentgenspectroscopie utilizate au o putere de rezoluţie mare. În afară de structura care se observă înspre partea lungimilor de undă mari faţă de marginea de absorbţie, în cazul moleculelor şi cristalelor se observă şi o structură înspre partea lungimilor de undă mici, legată de influenţa particulelor înconjurătoare asupra atomului absorbant [21].

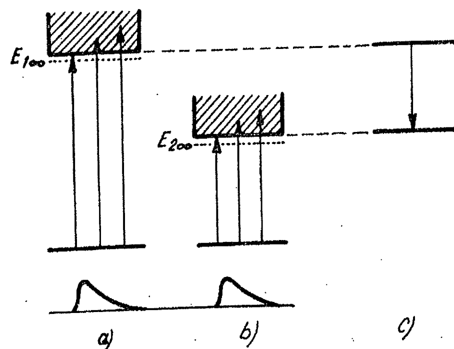


Fig. 13.1. — Apariţia spectrelor Roentgen: *a*, *b* — de absorţie; *c* — de emisie.

Marginea de absorbţie cu lungimea de undă cea mai mică corespunde desprinderii electronului din pătura 1*s*, adică din stratul cu $n = 1$. Margini de absorbţie cu lungimi de undă mai mari se obţin cu ocazia desprinderii electronului din straturi cu $n = 2$, $n = 3$ ş. a. m. d. În figura 13. 1 *b* este arătată marginea de absorbţie corespunzătoare înlăturării electronului din stratul 2, mai exterior faţă de stratul 1, la care se referă fig. 13.1 *a*. Atomul ionizat în starea $E_{1\infty}$, la care există un loc vacant într-un strat interior 1, are o energie mai mare decît în starea $E_{2\infty}$, pentru care există un loc vacant într-un strat mai periferic 2. Spectrele Roentgen discrete de emisie, aşa-zisele *spectre Roentgen caracteristice*, iau naştere cu ocazia trecerii electronului dintr-o pătură exterioară pe locul vacant existent într-o pătură mai apropiată de nucleu. Cu această ocazie se emite un foton cu o energie $E_{1\infty} - E_{2\infty}$ (fig. 13.1 *c*). Din această cauză, frecvenţele din spectrul de emisie corespund tranziţiilor dintre nivelele de energie ale atomului ionizat şi sînt egale cu diferenţele poziţiilor (în scara frecvenţelor) marginilor de absorbţie.

Să analizăm mai în amănunt stările posibile ale atomului ionizat, corespunzătoare înlăturării electronului din diverse pături complete (fig. 13.2). Cu ocazia smulgerii electronului din stratul $n = 1$ ia naştere nivelul $1s\ {}^2S_{1/2}$ (prescurtat $1\ {}^2S_{1/2}$), corespunzător păturii incomplete 1*s*, cu un singur electron. Cu ocazia smulgerii electronului 2*s* din stratul $n = 2$ ia naştere un nivel analog $2s\ {}^2S_{1/2}$, iar cu ocazia smulgerii electronului 2*p* nivelele $2p^5\ {}^2P^0_{1/2}$ şi $2p^5\ {}^2P^0_{3/2}$, corespunzătoare termenului fundamental inversat ${}^2P^0$ (pentru

care nivelul ${}^2P^0_{3/2}$ este situat mai profund decît nivelul ${}^2P^0_{1/2}$). Cu ocazia smulgerii electronului din stratul $n=3$ iau naştere nivelele $3s\ {}^2S_{1/2}$, $3p^5\ {}^2P^0_{1/2,\,3/2}$, $3d^9\ {}^2D^0_{3/2,\,5/2}$ ş. a. m. d. Obţinem astfel un ansamblu de nivele analog ansamblului nivelelor unui atom monoelectronic (vezi fig. 6.11, p. 222), cu deosebirea că nivelele sînt situate în ordine inversă : schema nivelelor este răsturnată ; cel

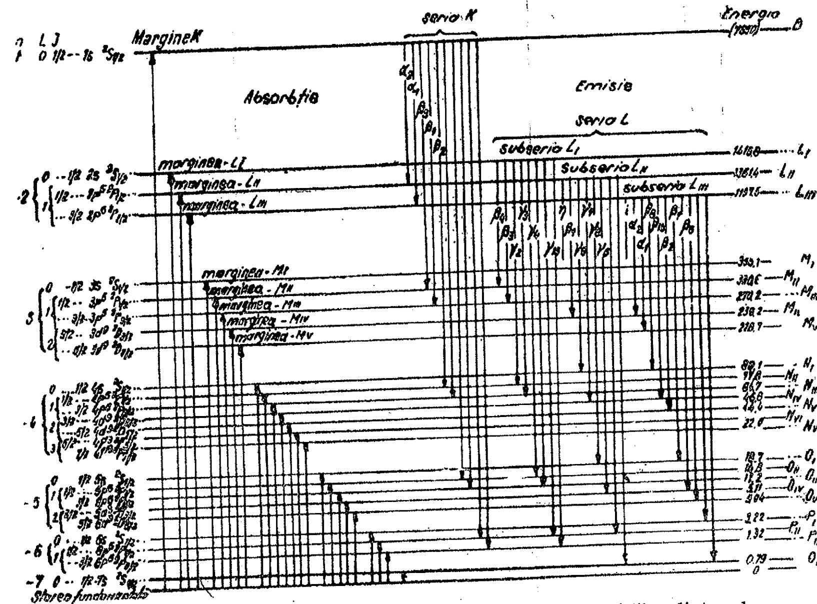


Fig. 13.2. — Schema nivelelor unui atom ionizat şi a tranziţiilor dintre ele.

mai sus se situează nivelul $1\ {}^2S_{1/2}$. Schema din figura 13.2 reprezintă o schemă a limitelor de ionizare pentru un atom neutru. Aceste limite sînt analoge limitelor de ionizare spre care converg nivelele deplasate (vezi § 10.5) în cazul a doi sau mai mulţi electroni exteriori, cu deosebirea că aici se excită şi se depărtează de atom electroni din pături interioare şi nu din cele exterioare. Limitele de ionizare corespunzătoare electronilor exteriori şi nu celor interiori se găsesc foarte aproape de nivelul cel mai profund, corespunzător stării fundamentale a atomului neutru.

Schema din figura 13.2 corespunde atomului de radiu ($Z = 88$) şi este construită la o scară care permite să se reprezinte limitele de ionizare corespunzătoare înlăturării atît a electronilor interiori, cît şi a celor exteriori ai configuraţiei $7s^2$ a atomului neutru. În partea dreaptă sînt date valorile energiei de ionizare în rydbergi pentru marginile de absorbţie corespunzătoare, adică pentru limitele de ionizare.

În spectroscopia Roentgen, straturile $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \ldots$ se notează de obicei cu literele *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, ... iar nivelele consecutive cu cifre

romane ca indici (vezi fig. 13.2). În felul acesta avem următoarea corespondență:

$$\underbrace{\begin{matrix}1s\\ K_{\mathrm{I}}\end{matrix}}_{\text{strat } K}\quad \underbrace{\begin{matrix}2s & 2p\\ L_{\mathrm{I}} & L_{\mathrm{II,\,III}}\end{matrix}}_{\text{strat } L}\quad \underbrace{\begin{matrix}3s & 3p & 3d\\ M_{\mathrm{I}} & M_{\mathrm{II,\,III}} & M_{\mathrm{IV,\,V}}\end{matrix}}_{\text{strat } M}\quad \underbrace{\begin{matrix}4s & 4p & 4d & 4f\\ N_{\mathrm{I}} & N_{\mathrm{II,\,III}} & N_{\mathrm{IV,\,V}} & N_{\mathrm{VI,\,VII}}\end{matrix}}_{\text{strat } N} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underbrace{\begin{matrix}5s & 5p & 5d & 5f\\ O_{\mathrm{I}} & O_{\mathrm{II,\,III}} & O_{\mathrm{IV,\,V}} & O_{\mathrm{VI,\,VII}}\end{matrix}}_{\text{strat } O}\quad \underbrace{\begin{matrix}6s & 6p & 6d\\ P_{\mathrm{I}} & P_{\mathrm{II,\,III}} & P_{\mathrm{IV,\,V}}\end{matrix}}_{\text{strat } P} \tag{13.1}$$

În absorbție se obține o singură margine K, trei margini L, cinci margini M ș. a. m. d. așa cum se arată în jumătatea stîngă a figurii 13.2. Dincolo de fiecare margine începe continuul, o succesiune continuă de nivele.

În cazul radiației de dipol sînt posibile tranziții admise de regulile de selecție (6.112) și (4.156) pentru numerele cuantice l și J, adică $\Delta l = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$.

În felul acesta se obțin liniile de emisie

$$K-L_{\mathrm{II}},\ K-L_{\mathrm{III}};\quad K-M_{\mathrm{II}},\ K-M_{\mathrm{III}};\quad K-N_{\mathrm{II}},\ K-N_{\mathrm{III}};\ \ldots^{*} \tag{13.2}$$

$$\left.\begin{matrix} L_{\mathrm{I}}-M_{\mathrm{II}},\ L_{\mathrm{I}}-M_{\mathrm{III}};\ L_{\mathrm{I}}-N_{\mathrm{II}},\ L_{\mathrm{I}}-N_{\mathrm{III}};\ \ldots \\ L_{\mathrm{II}}-M_{\mathrm{I}},\ L_{\mathrm{II}}-M_{\mathrm{IV}};\ L_{\mathrm{II}}-N_{\mathrm{I}},\ L_{\mathrm{II}}-N_{\mathrm{IV}};\ \ldots \\ L_{\mathrm{III}}-M_{\mathrm{I}},\ L_{\mathrm{II}}-M_{\mathrm{IV}};\ L_{\mathrm{III}}-M_{\mathrm{V}},\ L_{\mathrm{III}}-N_{\mathrm{I}},\ L_{\mathrm{III}}-N_{\mathrm{IV}},\ L_{\mathrm{III}}-N_{\mathrm{V}};\ \ldots \end{matrix}\right\} \tag{13.3}$$

ș. a. m. d. Ansamblul de linii care apar cu ocazia tranziției electronului într-un strat dat formează serii: seria K în care intră liniile (13.2), seria L în care intră liniile (13.3) ș. a. m. d. Cu excepția seriei K, fiecare serie este formată din subserii: seria L din subseriile L_{I}, L_{II}, L_{III}, seria M din subseriile M_{I}, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_{V} ș. a. m. d. Ca urmare a micșorării distanțelor dintre nivelele $M, N, O,\ldots$ față de nivelul normal (în schema, din fig. 13.2 cel mai de jos), liniile unei subserii date converg spre marginea corespunzătoare. Diversele linii aparținînd unei serii date se notează de obicei cu literele grecești α, β, γ cu indici, în particular primele două linii ale seriei K (tranzițiile $K-L$) se notează cu α_2, α_1, iar următoarele două linii (tranzițiile $K-M$) se notează cu β_3, β_1. În figura 13.3 este arătată așezarea liniilor în spectru pentru seriile K și L; punctat au fost însemnate marginile de absorbție.

Trebuie reținut faptul că fotonul se emite cu ocazia trecerii electronului dintr-un strat mai exterior, unde posedă o energie mai mare, într-un strat mai apropiat de nucleu, unde are o energie mai mică; nivelele din figura 13.2 corespund unor stări pentru care în stratul dat lipsește un electron. Emiterea

* În cazul lui K, indicele I de obicei se omite.

liniei $K_{\mathrm{I}}-L_{\mathrm{II}}$ înseamnă trecerea electronului din stratul $n=2$ pe locul vacant din stratul $n=1$, fapt în urma căruia atomul ionizat trece în starea finală L_{II}, adică $1s^2\,2s^2\,2p^5\ {}^2P^0_{1/2}$ în locul stării inițiale K, adică $1s\,2s^2\,2p^6\ {}^2S_{1/2}$; săgeata din figura 13.2 indică sensul de variație al energiei; cu această ocazie, electronul trece din stratul L în stratul K.

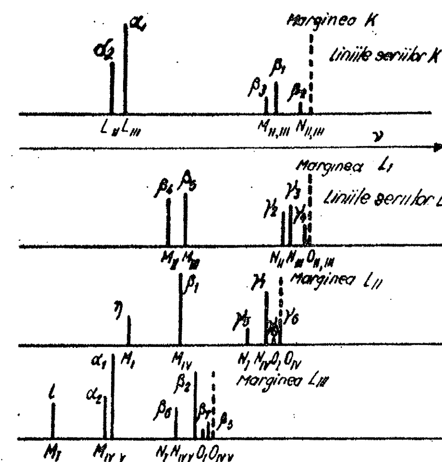


Fig. 13.3. – Așezarea liniilor seriilor K și L.

În afara tranzițiilor de dipol sînt posibile tranzițiile de cvadripol și tranzițiile de dipol magnetic între nivele cu aceeași paritate, tranziții care dau linii suplimentare în seriile și subseriile corespunzătoare. Pentru tranzițiile de cvadripol sînt valabile regulile de selecție $\Delta l = 0, \pm 2$, $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$, iar pentru tranzițiile de dipol magnetic – $\Delta l = 0$ și $\Delta J = 0, \pm 1$, (vezi (4.158), (4.156) și (4.154); ultima regulă de selecție interzice tranzițiile $\Delta l = \pm 1$).

Principala particularitate a spectrelor Roentgen, legată de proprietățile păturilor interioare, constă în variația monotonă a frecvențelor tranzițiilor și lungimilor de undă ale liniilor analoge de emisie sau marginilor de absorbție atunci cînd variază numărul de ordine Z. Pentru linii și margini de absorbție analoge, o dată cu creșterea lui Z cresc treptat și frecvențele, iar lungimile de undă se micșorează. Acest lucru este ilustrat în figura 13.4, unde se arată poziția marginilor de absorbție și a liniilor de emisie celor mai intense din fiecare serie* pentru elementele cu Z impar. Dacă pentru elementele ușoare spectrul caracteristic se situează în domeniul radiațiilor

* Cele mai intense sînt liniile din fiecare serie care iau naștere cu ocazia tranzițiilor dintre straturi vecine ($K-L$, $L-M$, $M-N$, ...) și corespunzătoare nivelelor cu valori maxime posibile ale lui J (vezi § 13.4, p. 435).

Roentgen moi, pentru elemente grele seria K se situează în domeniul radiațiilor Roentgen foarte dure; pentru U tranziției $K - L_{III}$ îi corespunde o lungime de undă de 0,1257 Å, iar marginii de absorbție 0,1066 Å (sau frecvența 8 555 R; vezi mai sus, p. 412).

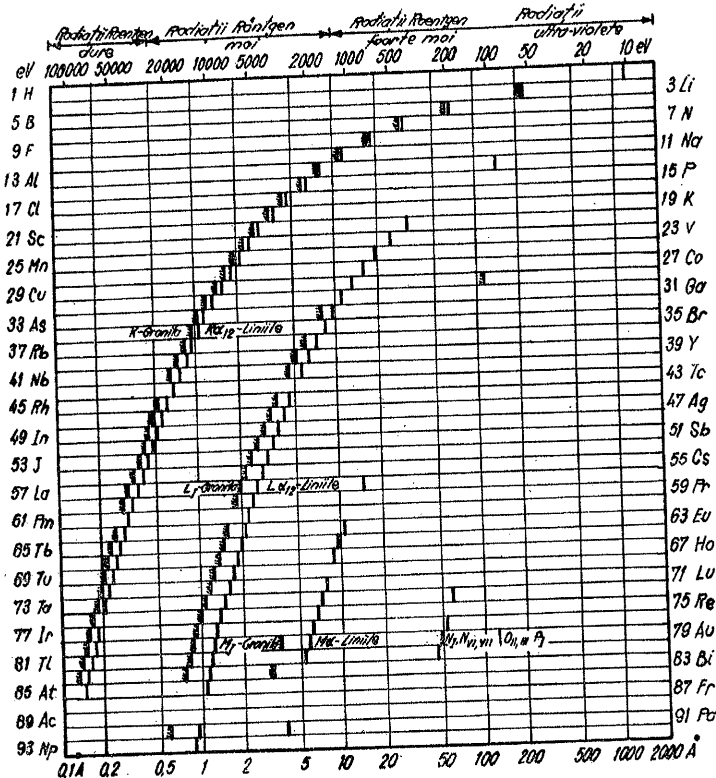


Fig. 13.4. — Linii Roentgen de emisie și marginile de absorbție pentru elemente cu Z impar.

Menționăm că liniile unei anumite serii pot apărea atunci cînd se completează stratul din care electronul trece într-un strat mai apropiat de nucleu. De aceea, în procesul de completare al stratului $L(n = 2)$ mai întîi apare seria K, iar după aceea, în procesul de completare al stratului $M(n = 3)$, ia naștere seria L ș. a. m. d. În cadrul unei serii date apar mai întîi liniile cu lungime de undă mai mare, iar după aceea cele cu lungimi de undă mai mici, pe măsura completării stratelor cu valori mai mari ale lui n (vezi fig. 13.2).

Creșterea frecvențelor care se observă o dată cu creșterea lui Z este determinată de creșterea treptată a tăriei legăturii electronilor din pături complete în baza formulei fundamentale (7.6), pe care o vom scrie sub forma

$$E_{i\infty} - E_0 = -E_i = \frac{RZ_i^{*2}}{n^2} = \frac{R(Z-\sigma_i)^2}{n^2}, \tag{13.4}$$

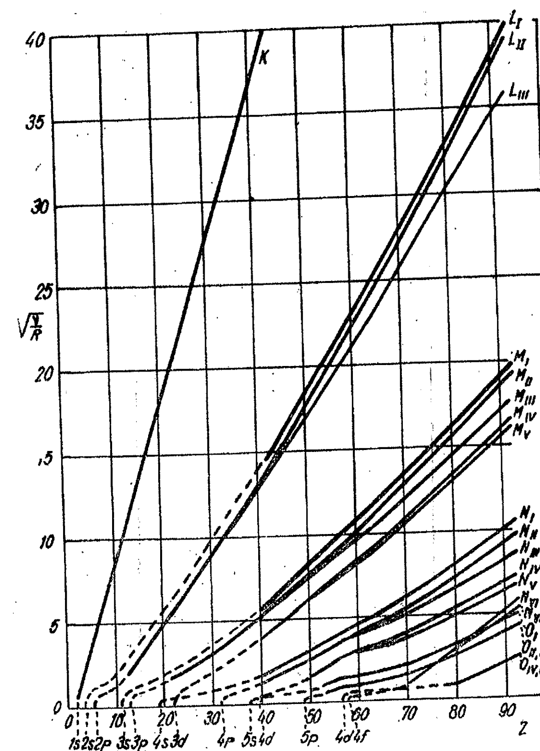


Fig. 13.5. — Diagrama Moseley pentru marginile de absorbție.

unde indicele i arată ansamblul numerelor cuantice n, l, j, de care depinde energia atomului ionizat. Această formulă determină energia de ionizare a atomului neutru și, prin urmare, frecvența marginii de absorbție. Frecvența tranziției din stratul i în stratul k este

$$\nu = E_{i\infty} - E_{k\infty} = R\left(\frac{Z_i^{*2}}{n_1^2} - \frac{Z_k^{*2}}{n_2^2}\right), \tag{13.5}$$

unde n_1 și n_2 sînt numerele cuantice principale pentru electronii din straturile respective.

În cazul constantei aproximative a mărimii σ (ca funcție de Z) în diagrama Moseley (vezi p. 282) pentru marginea i de absorbție ($n_1 = n$, $n_2 \to \infty$, $\nu = \nu_i$), mărimea

$$\sqrt{\frac{\nu_i}{R}} = \frac{Z_i^*}{n} = \frac{Z - \sigma_i}{n} \qquad (13.6)$$

este o funcție liniară de Z. O asemenea diagramă este prezentată în figura 13.5. Graficul marginii K de absorbție se apropie cel mai mult de o linie dreaptă. În acest caz, constanta de ecranare este foarte mică, deoarece electronii $1s$ sînt electronii cei mai interiori și de aceea graficul trece aproximativ prin zero. Ca urmare a unor valori mai mari ale constantei de ecranare pentru straturi mai exterioare, graficele pentru stratele L, M, ... nu trec prin zero; abaterea graficelor de la liniaritate dovedește faptul că constantele de ecranare depind de Z.

Diagrame Moseley se construiesc și pentru linii de emisie. Dat fiind că în formula (13.5) rolul principal îl joacă primul termen ($n_1 < n_2$, $Z_i^* > Z_k^*$), și aceste grafice pot fi aproape liniare. Pentru liniile seriei K, $K-L_{II}$, $K-L_{III}$ (liniile K_{α_2}, K_{α_1}) și $K - M_{II}$, $K - M_{III}$ (liniile K_{β_3}, K_{β_1}), diagrama Moseley este prezentată în figura 13.6. Graficele respective sînt foarte apropiate de niște linii drepte.

Fig. 13.6. — Diagrama Moseley pentru liniile seriei K.

Regularitățile din spectrele Roentgen au fost descoperite în 1913 de către Moseley ([176] cu ocazia studierii spectrelor caracteristice ale elementelor cuprinse între Ca ($Z = 20$) și Cu ($Z = 29$). Pentru liniile K_α și K_β (nerezolvate de el în componentele K_{α_2}, K_{α_1} și K_{β_3}, K_{β_1}) el a stabilit legea dependenții pătratelor a mărimii ν de $Z - \sigma$ (legea lui Moseley) sub forma

$$\nu = \frac{3}{4} R (Z-1)^2 = R (Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right). \qquad (13.7)$$

Formula (13.7) poate fi obținută din (13.5) dacă se ia $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ și $Z_i^* = Z_k^* = Z - 1$. Este interesant de menționat că după poziția liniilor K_α și K_β Moseley a stabilit pentru prima oară că Co trebuie să se găsească în sistemul periodic înaintea lui Ni, în ciuda faptului că are o greutate atomică ceva mai mare.

Diagramele Moseley arată intuitiv variația regulată a distanțelor dintre nivelele corespunzătoare unui strat dat. În același timp în diagrame,

diferențele valorilor $\sqrt{\nu/R}$ pentru nivele vecine cu un același J (de exemplu între L_I și L_{II}, adică între $2\,^2P^0_{1/2}$ și $2\,^2S_{1/2}$) rămîn practic constante, iar diferențele dintre nivele vecine cu același l (de exmplu între L_{II} și L_{III}, adică între $2\,^2P^0_{1/2}$ și $2\,^2P^0_{3/2}$) cresc o dată cu creșterea lui Z. Mai în amănunt această chestiune este analizată în paragraful următor.

§ 13.2 DUBLEȚI REGULAȚI ȘI NEREGULAȚI

Deosebit de caracteristică pentru spectrele Roentgen este structura lor condiționată de interacțiunea spin-orbită. Ea este analogă structurii de dubleți din spectrele metalelor alcaline și mai ales structurii de dubleți a termenului fundamental al atomilor la care din pătura în curs de completare nu lipsește decît un singur electron, așa cum se întîmplă în cazul atomilor halogenilor cu configurația normală np^5, care dă termenul fundamental inversat $^2P^0$. Termenii de dubleți pentru schema nivelelor din figura 13.2 sînt și ei inversați și corespund păturilor interioare cărora le lipsește un singur electron pînă la completare.

Tabela 13.1

Termenii de dubleți pentru spectre roentgen

Termenul	$^2P_{1/2}$, $^3P_{3/2}$				$^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$				$^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$			
			Apariția				Apariția				Apariția	
Stratul	Pătura	Notația	Elementul	Z	Pătura	Notația	Elementul	Z	Pătura	Notația	Elementul	Z
L ($n = 2$)	$2p^5$	L_{II}, L_{III}	Li	3								
M ($n = 3$)	$3p^5$	M_{II}, M_{III}	Na	11	$3d^9$	M_{IV}, M_V	P	15				
N ($n = 4$)	$4p^5$	N_{II}, N_{III}	Cu	29	$4d^9$	N_{IV}, N_V	Sr	38	$4f^{13}$	N_{VI}, N_{VII}	La	57
O ($n = 5$)	$5p^5$	O_{II}, O_{III}	Cd	48	$5d^9$	O_{IV}, O_V	Tb	65				
P ($n = 6$)	$6p^5$	P_{II}, P_{III}	Bi	83	$6d^9$	P_{IV}, P_V	U	92				

Avem astfel termenii de dubleți prezentați în tabela 13.1. În tabelă, în afară de notarea perechilor de nivele care formează termenii de dubleți, se indică și elementele pentru care se manifestă pentru prima oară (în spectrele Roentgen) tranzițiile pe aceste nivele.

Cu ocazia combinării nivelelor unui termen de dubleți dat cu alte nivele, în spectre apar perechi de linii caracteristice denumite *dubleți regulați* sau *dubleți de spin* *. Diferența de frecvență dintre liniile respective este constantă pentru un element dat. Astfel, pentru termenul de dubleți L_{II}, L_{III}

* De asemenea și dubleți relativiști, deoarece spinul constituie un efect relativist, iar despicarea de dubleți se explică în cadrul teoriei relativiste a lui Dirac.

sînt egale diferențele frecvențelor liniilor α_1, α_2 ($K - L_{III}$, $K - L_{II}$) din seria K și a perechilor de linii η l ($L_{II} - M_I$, $L_{III} - M_I$), β_1, α_2 ($L_{II} + M_{IV}$, $L_{III} - M_{IV}$), γ_5, β_6 ($L_{II} - N_I$, $L_{III} - N_I$) ș.a.m.d. ai seriei L (vezi fig. 13.2).

O dată cu creșterea numărului de ordine Z al elementului, despicarea de dubleți crește, fiind determinată aproximativ cu ajutorul formulei fundamentale (8.12), corespunzătoare interacțiunii spin-orbită :

$$\Delta\nu = \delta_{l-1/2,\, l+1/2} = \frac{R\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+1)} = \frac{R\alpha^2 (Z-s)^4}{n^3 l(l+1)}, \tag{13.8}$$

unde s este constanta de ecranare, care diferă de constanta de ecranare σ din formula (13.6). Mărimea despicării de dubleți pentru termenul L_{II}, L_{III}, adică pentru termenul $2p^5\ {}^2P^0$ ($n=2$, $l=1$) se obține a fi egală în rydbergi cu

$$\frac{\delta_{1/2,\, 3/2}}{R} = \frac{\alpha^2 (Z-s)^2}{2^4} = \frac{1}{16}\alpha^2 (Z-s)^2 = 3{,}32 \cdot 10^{-6} (Z-s)^4. \tag{13.9}$$

Ea crește repede o dată cu creșterea lui Z. Pentru elementele ușoare, despicarea de dubleți este de ordinul sutimilor și zecimilor de rydberg : pentru Mg ($Z = 12$) – 0,020 R, pentru Ca ($Z = 20$) 0,26 R. Apoi, pentru Cu ($Z = 29$), despicarea este egală deja cu 1,5 R, pentru Ag ($Z = 47$) ea reprezintă 12,8 R, pentru W ($Z = 74$) 98,5 R și pentru U ($Z = 92$) 288 R. Valoarea aproximativă a constantei de ecranare s pentru atomi nu prea grei este 3,5. Pentru atomii cei mai grei, despicarea crește mai rapid decît după legea $(Z - 3{,}5)^4$; în cazul uraniului, în loc de 203 R se obțin 288 R. Acest lucru se explică prin caracterul aproximativ al formulei (13.8) care reprezintă primul termen al dezvoltării în serie a formulei relativiste riguroase pentru energia unui atom monoelectronic (vezi mai jos, p. 430). În cazul atomilor nu prea ușori, pentru evaluarea grosieră a mărimii despicării de dubleți în (13.8) se poate lua $Z^* \approx Z$, adică putem neglija ecranarea. Obținem astfel

$$\frac{\Delta\nu}{R} \approx \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)}. \tag{13.10}$$

Dacă trecem de la diferențele de frecvențe $\Delta\nu$ la diferențele de lungimi de undă $\Delta\lambda$, constatăm că pentru n și l dați $\Delta\lambda$ este proporțional cu mărimea $\frac{\alpha^2 Z^4}{\nu^2}$:

$$\Delta\lambda \sim \frac{\Delta\nu}{\nu^2} \sim \frac{Z^4}{\nu^2}. \tag{13.11}$$

Neglijînd termenul al doilea din membrul drept al formulei (13.5) și înlocuind pe Z_i^* prin Z, putem lua frecvența tranziției ca fiind egală cu $R\frac{Z^2}{n^2}$, adică putem considera că ea este aproximativ proporțională cu Z^2. De aceea $\nu^2 \sim Z^4$ și în cele din urmă constatăm că

$$\Delta\lambda = \text{const.} \tag{13.12}$$

În felul acesta, în scara lungimilor de undă despicarea pentru dubleții regulați nu depinde de frecvență, lucru care se verifică experimental. Denumirea de dubleți regulați este legată tocmai de constanța mărimii $\Delta\lambda$.

În cazul unei valori date a numărului cuantic l, dubleții regulați sînt legați de dependența energiei de numărul cuantic j, care poate lua două valori, și anume $j = l + \frac{1}{2}$ și $j = l - \frac{1}{2}$. În cazul unei valori date a lui j de dependența energiei de numărul cuantic l se leagă *dubleții neregulați* sau *dubleții de ecranare*. Avem astfel perechile de nivele

$$\underbrace{\overbrace{L_I,\ L_{II}}\atop {}^2S_{1/2},\,{}^2P^0_{1/2}}_{n=2}\quad \underbrace{\overbrace{M_I,\ M_{II}}\atop {}^2S_{1/2},\,{}^2P^0_{1/2}\quad \overbrace{M_{III},\ M_{IV}}\atop {}^2P^0_{3/2},\,{}^2D_{3/2}}_{n=3}\quad \underbrace{\overbrace{N_I,\ N_{II}}\atop {}^2S_{1/2},\,{}^2P^0_{1/2}\quad \overbrace{N_{III},\ N_{IV}}\atop {}^2P^0_{3/2},\,{}^2D_{3/2}\quad \overbrace{N_V,\ N_{VI}}\atop {}^2D_{5/2},\,{}^2F^0_{5/2}}_{n=4},\ \ldots, \tag{13.13}$$

pentru care, așa cum s-a semnalat la sfîrșitul paragrafului precedent diferențele valorilor $\sqrt{\nu/R}$ rămîn aproximativ constante, adică în diagramele Moseley graficele respective sînt paralele (vezi fig. 13.5). Constanța diferențelor pentru aceeași valoare a lui j înseamnă, conform (13.6), constanța diferențelor constantelor de ecranare σ. Dacă pentru două nivele ale dubletului

$$\sqrt{\frac{\nu_1}{R}} = \frac{Z - \sigma_1}{n}, \quad \sqrt{\frac{\nu_2}{R}} = \frac{Z - \sigma_2}{R}, \tag{13.14}$$

atunci

$$\sqrt{\frac{\nu_1}{R}} - \sqrt{\frac{\nu_2}{R}} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{R} = \frac{\Delta\sigma}{R}. \tag{13.15}$$

Pentru dubletul L_I, L_{II} diferența $\Delta\sigma$ este de aproximativ 1, 4, ceea ce, în conformitate cu reprezentările intuitive, concordă cu o ecranare suplimentară a electronilor $2p$, cărora le corespunde nivelul $2p^5\ {}^2P^0_{1/2}$, care are cu doi electroni mai mult decît pătura interioară $2s$ căreia îi corespunde nivelul $2s\ {}^2S_{1/2}$.

Se poate găsi cu ușurință și expresia diferenței frecvențelor pentru ecranarea de dubleți. Avem

$$\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2 = R\frac{(Z-\sigma_1)^2 - (Z-\sigma_2)^2}{n^2} = \tag{13.16}$$
$$= 2R\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{n^2}\left(Z - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right) = 2R\frac{\Delta\sigma}{n^2}(Z - \bar{\sigma}),$$

unde $\bar{\sigma} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$ este valoarea medie pentru constanta de ecranare corespunzătoare nivelelor considerate.

Ținînd seama că $\nu \sim \frac{(Z-\bar{\sigma})^2}{n^2}$, pentru $\Delta\lambda$ găsim îm mod corespunzător

$$\Delta\lambda \sim \frac{\Delta\nu}{\nu^2} \sim \frac{n^4(Z-\sigma)}{n^2(Z-\bar{\sigma})^4} \sim \frac{n^2}{(Z-\bar{\sigma})^3}, \tag{13.17}$$

adică, spre deosebire de dubleții regulați, o dată cu creșterea lui Z despicarea scade rapid.

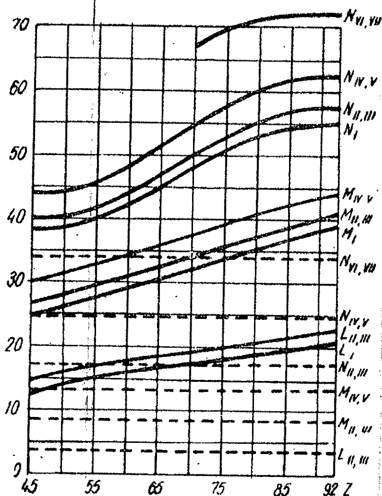


Fig. 13.7. — Dependența constantelor de ecranare σ și s de numărul de ordine.

Prezintă un interes deosebit compararea dintre constantele de ecranare s și σ, adică dintre constanta de ecranare definită prin formula (13.8) a despicării de dubleți condiționată de interacțiunea spin-orbită, și constanta de ecranare definită prin formula (13.4), cu ajutorul mărimii energiei de ionizare (după poziția marginilor de absorbție). Ca și în cazul electronului exterior, în cazul șirurilor izoelectronice care încep cu atomii metalelor alcaline (vezi § 8,5, p. 286) constanta de ecranare σ este *mai mare* decît constanta de ecranare s. Dependența constantelor de ecranare de numărul de ordine al păturilor bi-, tri- și cvadrucuantice este arătată în figura 13.7. Liniile pline dau valorile constantei σ, cele punctate ale constantei s. După cum se vede, s rămîne constant, iar σ capătă valori mai mari decît s, valori care cresc o dată cu creșterea lui Z. Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive, aceasta se explică prin aceea că în cazul despicării spin-orbită (prin urmare pentru constanta s) este esențială ecranarea produsă de electronii interiori,

iar pentru energia de legătură a electronului este esențială ecranarea electronilor atît interiori, cît și exteriori. Numărul electronilor exteriori pentru o pătură dată crește o dată cu creșterea lui Z, în timp ce numărul celor interiori rămîne neschimbat. În felul acesta, s poate fi considerat ca o constantă a ecranării interioare, σ ca o constantă a ecranării totale, iar diferența lor, $\sigma - s$, ca o constantă a ecranării exterioare.

Variația constantei de ecranare σ în funcție de Z se poate obține pe cale intuitivă dacă admitem că energia electronului dat, în lipsa păturilor exterioare, se determină cu ajutorul formulei $-\frac{R(Z-s)^2}{n^2}$ și dacă la această energie adăugăm energia potențială a electronului în cîmpul electronilor exteriori. Pentru pătura exterioară de rază a_i, care conține N_i electroni, energia potențială a electronului în interiorul acestei pături este $\frac{e^2N_i}{a_i}$ $\left(\text{adică lucrul împotriva forței de repulsie } \frac{N_ie^2}{r^2}, \text{ integrat de la } \infty \text{ pînă la } a_i\right)$. Însumarea după toate păturile exterioare dă o energie potențială suplimentară $\sum_i \frac{e^2N_i}{a_i}$, iar energia totală a electronului este

$$E = -\frac{R(Z-s)^2}{n^2} + \sum_i \frac{e^2N_i}{a_i} = -\left\{\frac{R(Z-s)^2}{n^2} - \sum_i \frac{e^2N_i}{a_i}\right\}. \tag{13.18}$$

Mărimea $1/a_i$ se poate scrie sub forma $\frac{1}{a_n}\frac{a_n}{a_i}$, unde a_n este raza orbitei circulare a electronului considerat. În conformitate cu (6.29), unde Z trebuie înlocuit prin $Z - s$, avem

$$\frac{1}{a_n} = \frac{2R(Z-s)}{e^2n^2} \tag{13.19}$$

și atunci (13.18) capătă forma

$$E = -\left\{\frac{R(Z-s)^2}{n^2} - \frac{e^2}{a_n}\sum_i N_i\frac{a_n}{a_i}\right\} = -\frac{R}{n^2}\left\{(Z-s)^2 - 2(Z-s)\sum_i N_i\frac{a_n}{a_i}\right\}, \tag{13.20}$$

ceea ce pentru $\left(\sum_i N_i\frac{a_n}{a_i}\right)^2 \ll (Z-s)^2$ se poate scrie sub forma

$$E \approx \frac{R}{n^2}\left\{(Z-s) - \sum_i N_i\frac{a_n}{a_i}\right\}^2 = -\frac{R}{n^2}(Z-\sigma)^2, \tag{13.21}$$

unde

$$\sigma = s + \sum_i N_i\frac{a_n}{a_i}, \tag{13.22}$$

adică într-adevăr $\sigma > s$ și crește o dată cu creșterea numărului păturilor electronice exterioare.

Trebuie menționat că constantele de ecranare ale căror valori s-au utilizat pentru construirea graficelor din figura 13.7 nu au fost calculate după formulele (13.8) și (13.4), ci după formule corectate.

Aşa cum s-a semnalat mai sus, formula (13.8) constituie numai o soluţie aproximativă a problemei relativiste monoelectronice. Rezolvarea riguroasă a acestei probleme, adică a ecuaţiei lui Dirac, dă pentru energie valoarea (vezi [134], p. 133)

$$E = m_e c^2 \left[\left(1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha^2 Z^2}} \right)^{-\frac{1}{2}} - 1 \right]. \qquad (13.23)$$

Cu ocazia dezvoltării în serie după puterile lui $\alpha^2 Z^2$ se obţine expresia

$$E = -\frac{RZ^2}{n^2} - \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) - \ldots, \qquad (13.24)$$

în care primul termen din membrul drept dă (6.13), iar cel de-al doilea (6.58). Tocmai din formula (6.58) se şi obţine formula (13.8). Termenii următori din (13.24) conţin factorii $\alpha^4 Z^6$, $\alpha^6 Z^8$ ş.a.m.d., adică mai mici ca ordin de mărime decît termenul al doilea. În cazul atomilor grei însă, aceşti termeni nu mai pot fi neglijaţi; pentru $Z = 68$, $\alpha Z = \frac{68}{137} \approx \frac{1}{2}$, prin urmare $\alpha^2 Z^2 \approx \frac{1}{4}$ şi $\alpha^4 Z^4 \approx \frac{1}{16}$.

În cazul aplicării formulei (13.24) la atomi polielectronici, Z din primul termen trebuie înlocuit prin $Z - \sigma$, iar în ceilalţi termeni, condiţionaţi de spin, prin $Z - s$, cea ce dă

$$E_{nlj} = -\frac{R(Z - \sigma_{nlj})^2}{n^2} = -\frac{R(Z - \sigma_{nl})^2}{n^2} - \frac{R\alpha^2 (Z - s)^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) - \ldots \qquad (13.25)$$

Dacă în afară de cel de-al doilea termen ţinem seama de termenul al treilea şi al patrulea, $Z - s$ poate fi exprimat cu ajutorul despicării de dubleţi, utilizînd o formulă mai riguroasă decît formula (13.8) (vezi [10]. Constantele s determinate în acest mod practic nu depind de Z, şi în cazul dubleţilor regulaţi au valorile:

$$\left.\begin{matrix} L_{II}, L_{III} & M_{II}, M_{III} & M_{IV}, M_V & N_{II}, N_{III} & N_{IV}, N_V & N_{VI}, N_{VII} \\ 3{,}49 & 8{,}5 & 13{,}0 & 17{,}0 & 24{,}4 & 34 \end{matrix}\right\} \qquad (13.26)$$

Tocmai aceste valori sînt prezentate în figura 13.7.

Pentru dubleţii neregulaţi, mai corect este să nu comparăm poziţiile nivelelor cu j dat şi cu valorile lui l care diferă cu unitatea, ci valorile primului termen din (13.25) pentru aceste valori ale lui l, adică în locul diferenţei $E_{n,\,l+1,\,j} - E_{nlj}$ trebuie luată diferenţa $E_{n,\,l+1} - E_{nl}$, în care

$$E_{nl} = -\frac{R(Z - \sigma_{nl})^2}{n^2} = E_{nlj} + \frac{R\alpha^2 (Z - s)^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4\pi} \right) + \ldots \qquad (13.27)$$

Utilizînd valorile „reduse" (13.27) ale energiei nivelelor cu l diferiţi, putem calcula valorile constantelor de ecranare σ_{nl}, cu ajutorul cărora au fost construite curbele pline din figura 13.7. Diferenţele valorilor $\sigma_{n,\,l+1} - \sigma_{nl}$ pentru un n dat, spre deosebire de diferenţele calculate după formula (13.6) pentru perechile de nivele $E_{n,\,l+1,\,j}$, E_{nlj} şi care manifestă o anumită dependenţă de Z, se constată a fi practic constante; de exemplu, pentru dubletul L_I, L_{II}, în locul valorii de aproximativ 1,4, se obţine valoarea 1,18. În felul acesta, constanţa diferenţelor (13.15) are într-adevăr loc dacă se porneşte de la valorile energiei (13.27) şi nu (13.25).

§ 13.3 CONVERSIA INTERNĂ A RADIAŢIEI ROENTGEN ŞI LINIILE NEDIAGRAME

În afară de tranziţiile radiative, într-un atom ionizat sînt posibile şi tranziţii neradiative, în care caz energia de excitare a atomului respectiv este cheltuită pentru smulgerea a încă unui electron. Un asemenea proces poate fi tratat din punct de vedere formal ca o „absorbţie" a fotonului în interiorul atomului însuşi; acest proces poartă denumirea de *conversie internă* (adică transformare internă) a radiaţiei sau *efect Auger*. În realitate are loc o tranziţie neradiativă care concurează cu emisia spontană. Fenomenul de conversie internă a radiaţiei Roentgen reprezintă un caz particular al fenomenului general de autoionizare: trecerea de pe nivele discrete pe cele continue, însoţită de ionizarea atomului (vezi cap. 10. p. 353).

Condiţia pentru producerea conversiei interne în cazul radiaţiei Roentgen este satisfăcătoare relaţiei generale

$$E_i - E_k > E_{ion}, \qquad (13.28)$$

unde $E_i - E_k$ reprezintă variaţia energiei atomului ionizat cu ocazia trecerii de pe nivelul E_i pe nivelul E_k, iar E_{ion} energia de smulgere a electronului dintr-una din păturile atomului respectiv, adică energia ionizării lui ulterioare. Pentru nivelele de energie legate de ionizarea păturilor interioare ale atomului şi reprezentate în diagrama din figura 13.2, condiţia (13.28) este totdeauna satisfăcută; totdeauna există electroni mai slab legaţi a căror energie de smulgere este mai mică decît energia care se pune în libertate cu ocazia auziţiei dintre nivelele excitate ale ionului.

În cazul în care are loc trecerea electronului dintr-un strat mai exterior într-unul mai profund, adică o tranziţie însoţită de variaţia lui n, se pune în libertate o energie mult mai mare decît energia de smulgere a electronului din acest strat mai exterior (şi, evident, mai mare decît energia lui de desprindere din straturi şi mai exterioare). De exemplu, în cazul tranziţiei $K - L$ la Cs se eliberează o energie de peste 2 000 R, în timp ce energia de smulgere a electronului din stratul L este de ordinul a 400 R, iar din stratul M mai mică de 100 R. Cu această ocazie, energia suplimentară se transformă în energia cinetică a electronului desprins*. Este posibilă însă şi o conversie internă legată de trecerea electronului de pe un nivel pe altul în cadrul stratului considerat; atunci partea cea mai mare a energiei care se pune în libertate se poate cheltui pentru ionizare şi numai o fracţiune neînsemnată se va transforma în energie cinetică.

Cu această ocazie este necesar să se aibă în vedere că E_{ion} din (13.28) reprezintă energia de înlăturare a celui de-al doilea electron din atom; pentru electronii din pături mai exterioare se poate considera aproximativ că această energie este egală cu energia de înlăturare a electronului din pătura corespunzătoare a atomului cu o sarcină mai mare cu unitatea. Într-adevăr,

---

* Conversia internă a fost descoperită de către Auger tocmai după urmele unor asemenea electroni în camera Wilson. Aceşti electroni sînt denumiţi electroni Auger sau electroni de conversie internă.

în cazul unei ionizări simple a stratului interior, sarcina efectivă a nucleului care acționează asupra electronilor dintr-un strat mai exterior crește ca urmare a micșorării ecranării cu unitatea. Condiția (13.28) se poate scrie sub forma

$$E_i(Z) - E_k(Z) > E_l(Z+1), \qquad (13.29)$$

unde $E_l(Z+1)$ corespunde nivelului de energie l a atomului ionizat cu sarcina $Z+1$. Aplicînd condiția (13.29), se poate determina pentru care Z este posibilă conversia internă în cazul unor i, k și l dați. De exemplu, cu ocazia tranziției $L_I - L_{II}$ la Yb ($Z = 70$), $E_{L_I}(70) - E_{L_{II}}(70) = 37{,}9$ R, ceea ce este suficient pentru înlăturarea electronului de pe nivelul N_I cu o energie $E_{N_I}(71) = 37{,}0$ R; conversia internă mai este posibilă. Dacă se trece la elementul următor, Lu ($Z = 71$), $E_{L_I}(71) - E_{L_{II}}(71) = 39{,}0$ R, iar $E_{N_I}(72) = 39{,}4$ R; conversia internă nu mai este posibilă. Astfel procesul de conversie internă de pe nivelul N_I, ca urmare a tranziției $L_I - L_{II}$ (notată prescurtat $L_I - L_{II}N_I$), este posibil numai pentru $Z \leqslant 70$. Dat fiind faptul că legătura electronilor mai exteriori se consolidează mai rapid — o dată cu creșterea lui Z — decît a celor interiori, marginea conversiei interne este limitată în partea valorilor mai mari ale lui Z*.

Probabilitatea tranzițiilor neradiative (celelalte condiții fiind neschimbate), crește o dată cu micșorarea fracțiunii de energie care se transformă în energie cinetică. De aceea probabilitatea conversiei interne legată de trecerea electronului de pe un nivel pe altul în cadrul unui strat dat este mare.

Probabilitatea conversiei interne de un anumit tip este mică pentru $E_i(Z) - E_K(Z) \gg E_l(Z+1)$, crește pe măsură ce diferența $E_i(Z) - E_k(Z)$ se apropie de $E_l(Z+1)$ și scade după aceea brusc pînă la zero, în virtutea condiției (13.29), pentru $E_i(Z) - E_k(Z) = E_l(Z+1)$. O dată cu micșorarea lui Z, probabilitatea conversiei interne descrește de asemenea, ca urmare a creșterii diferenței $E_i(Z) - E_k(Z)$ în comparație cu $E_l(Z+1)$. În exemplul dat mai sus pentru tranziția $L_I - L_{II}N_I$, ea este mare pentru Yb, iar pentru elemente mai ușoare este mai mică în concordanță cu creșterea fracțiunii de energie ce se transformă în energie cinetică; de exemplu, pentru Sn ($Z = 50$) $E_{L_I}(50) - E_{L_{II}}(50) = 22{,}6$ R, $E_{N_I}(51) = 11{,}3$ R, iar pentru Rb ($Z = 37$) $E_{L_I}(37) - E_{L_{II}}(37) = 14{,}8$ R, iar $E_{N_I}(38) = 2{,}3$ R, și probabilitatea conversiei interne trebuie să descrească brusc.

O consecință importantă a conversiei interne este faptul că atomul nu mai apare ca simplu ionizat, ci dublu ionizat. Poate avea loc de asemenea și o conversie internă repetată atunci cînd electronii trec pe locurile eliberate din păturile interioare, fapt care conduce la un grad de ionizare și mai înaintat. Atomi mai mult decît simplu ionizați se pot forma și sub acțiunea șocurilor electronice. În acest caz, în principiu pot fi smulși din stratul K chiar doi electroni, în timp ce cu ocazia conversiei interne electronii se pot desprinde doar din stratul L sau din straturi și mai periferice.

Tranzițiile dintre nivelele păturilor interioare în atomii dublu (sau multiplu) ionizați diferă, din punctul de vedere al frecvențelor respective, de tranzițiile corespunzătoare în atomi simplu ionizați. Aceasta conduce la apariția așa-ziselor *linii nediagrame*, care nu se încadrează în diagrama tranzițiilor pentru un atom simplu ionizat (vezi fig. 13.2). Asemenea linii sînt denumite și *sateliți* ai liniilor principale din seriile Roentgen. Prin gradul de ionizare se pot explica destul de bine o serie de sateliți ce se observă în partea lungimilor de undă mici față de liniile principale (o dată

* Înspre valorile mici ale lui Z există numai o limitare naturală, ca urmare a lipsei păturilor complete corespunzătoare.

cu creșterea gradului de ionizare, frecvențele tranzițiilor cresc și ele). În sisteme condensate se pot observa sateliți și înspre lungimile de undă mari, legați de interacțiunea atomilor cu particulele înconjurătoare [21].

Pentru găsirea numărului sateliților posibili și a așezării lor pentru o tranziție dată și pentru un gen de ionizare, trebuie ținut seama de compunerea momentelor cinetice pentru configurațiile corespunzătoare inițiale și finale. Cu ocazia îndepărtării a doi electroni iau naștere configurații ai căror termeni sînt analogi cu termenii sistemelor bielectronice, iar calculul respectiv poate fi efectuat cu ușurință. De exemplu, cu ocazia înlăturării electronilor din păturile K și L_{II} ia naștere configurația $1s\,2^5p$, care, în conformitate cu schema cuplajului normal, dă aceiași termeni ca și configurația sp, adică $^1P^0$ și $^3P^0$. Cu ocazia tranziției $K - L_{II}$, adică cu ocazia trecerii electronului din pătura $2p$ în pătura $1s$ din configurația $1s2p^5$, ia naștere configurația $1s^22p^4$, care dă aceiași termeni ca și configurația p^2, adică $^2SD^3P$, (vezi tabela 9.4, p. 302). Tranzițiile posibile dintre nivelele $^1P_1^\circ$, $^3P_2^\circ$, $^3P_1^\circ$, $^3P_0^\circ$ ale configurației $1s2p^5$ și nivelele $^1S_0$, $^1D_2$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$ ale configurației $1s^22p^4$ determină tocmai numărul sateliților. Pentru determinarea poziției sateliților trebuie efectuat calculul așezării nivelelor configurațiilor respective.

Vom menționa în încheierea acestui paragraf că pe baza unui studiu analog al nivelelor diverselor configurații posibile poate fi explicată într-o serie de cazuri și structura fină a liniilor Roentgen de emisie și a marginilor de absorbție ale elementelor pentru care starea fundamentală a atomului neutru nu este o stare $^1S_0$, așa cum s-a presupus în mod tacit la întocmirea schemei din figura 13.2. Nivelul inițial și cel final pentru o anumită tranziție au o structură fină, care se obține ca urmare a compunerii momentelor corespunzătoare electronilor exteriori și momentelor pentru nivelele considerate ale ionului. De exemplu, dacă atomul are un singur electron exterior, atunci pentru fiecare nivel al ionului cu L', S', J' dați ai restului atomic (lipsit de un electron interior) se obține o structură fină cu același ansamblu de nivele ca pentru un sistem bielectronic $l_1 = l$, $s_1 = s = \frac{1}{2}$, $j_1 = l \pm \frac{1}{2}$ și $l_2 = L'$, $s_2 = S'$, $j_2 = J'$ și care depinde de schema de cuplaj a momentelor. Structura fină a nivelelor determină structura fină a liniilor de emisie și a marginilor de absorbție. Luarea în considerare a unei asemenea structuri fine este esențială pentru elementele cu pături d și f în curs de completare (vezi [20], p. 76).

§ 13.4. INTENSITĂȚILE ÎN SPECTRELE ROENTGEN

Intensitățile în spectrele Roentgen de emisie sînt determinate de populațiile nivelelor și de probabilitățile tranzițiilor spontane corespunzătoare.

Populația nivelelor inițiale depinde de condițiile de excitare. Excitarea se poate face prin șoc electronic, ceea ce are loc în tuburile Roentgen în care anodul se bombardează cu un flux de electroni, sau pe calea absorbției de fotoni. Spre deosebire de spectrele optice, excitarea termică, ca urmare a unor energii foarte mari necesare pentru excitarea electronilor interiori, nu joacă nici un rol nici chiar la temperaturi destul de înalte.

Chiar la o temperatură de ordinul milionului de grade, cînd kT este de ordinul a 100 eV (vezi (5.29)), se pot excita numai nivelele cu energii de ordinul a 1 000 eV, ceea ce corespunde unor radiații Roentgen destul de moi. Vom menționa că în același timp atomii sînt deja multiplu ionizați, iar nivelele excitate de energie sînt nivelele electronilor exteriori; tranzițiile dintre asemenea nivele oferă spectre care, deși situate în regiunea lungimilor de undă mici, sînt perfect analoge spectrelor optice obișnuite. Ase-

menea spectre pot fi obținute în descărcări electrice suficient de condensate, și tocmai radiația acestora permite să se obțină date pentru termenii superiori ai șirurilor izoelectronice (vezi § 8.5).

Spectrul caracteristic de emisie care apare sub acțiunea șocului electronic poartă denumirea de spectru primar. Probabilitatea de excitare este determinată de forma funcției de excitare (vezi p. 30); excitarea începe atunci cînd energia cinetică a electronilor devine egală cu energia necesară pentru excitare * (vezi condiția (1.12)). La început, probabilitatea de excitare crește rapid, atinge apoi un maxim, cînd energia cinetică a electronilor depășește aproximativ de trei ori energia de excitare (pentru seriile K și L), iar după aceea scade treptat.

Spectrul caracteristic de emisie care apare ca urmare a absorbției fotonilor, adică pe calea excitării optice, poartă denumirea de spectru secundar.

Probabilitățile de emisie în domeniul Roentgen al spectrului sînt suficient de mari pentru radiația de dipol, mult mai mari decît în domeniul optic. Acest lucru este condiționat de faptul că tăriile oscilatorilor sînt de același ordin de mărime, iar frecvențele tranzițiilor sînt mult mai mari. În conformitate cu formula (4.107), probabilitatea de tranziție este proporțională cu tăria oscilatorului și cu pătratul frecvenței:

$$A_{ik} \sim \nu^2 f_{ik}. \tag{13.30}$$

În conformitate cu (13.5), frecvența tranziției poate fi luată ca fiind aproximativ proporțională cu raportul Z^{*2}/n^2 pentru starea inițială (ținînd seama că $n_1 < n_2$, iar $Z_i^* > Z_k^*$) **, și obținem

$$A_{ik} \sim \frac{Z^{*4}}{n^4} f_{ik}. \tag{13.31}$$

De aici se vede că într-adevăr probabilitățile cresc mult pentru atomi grei, mai ales pentru seria K cu Z^* maxim și n minim, egal cu 1. Probabilitățile pot atinge valori de ordinul a 10^{15}—10^{16} s^{-1}.

Numeric, introducînd în (4.109) valoarea aproximativă a numărului de undă $\frac{\nu}{c} = \frac{RZ^{*2}}{n^2}$, unde R este exprimat în cm^{-1}, avem

$$A_{ik} = 0{,}22\, R^2 \frac{Z^{*4}}{n^4} f_{ik}, \tag{13.32}$$

ceea ce pentru $R \approx 1{,}1 \cdot 10^5$ cm^{-1} conduce pentru A_{ik} la valoarea

$$A_{ik} = 2{,}6 \cdot 10^9 \frac{Z^{*4}}{n^4} f_{ik}\ \text{s}^{-1}. \tag{13.33}$$

* Cu ocazia excitării electronilor interiori ai atomilor grei, pentru energia cinetică a electronilor trebuie utilizată expresia relativistă $(m - m_0)\, c^2 = \left(\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1\right) m_0\, c^2$, unde m_0 este masa de repaus a electronului.

** Neglijarea celui de-al doilea termen din (13.5) corespunde înlocuirii frecvenței reale de tranziție prin frecvența marginii de absorbție corespunzătoare.

Pentru seriile K, L, M ($n = 1, 2, 3$):

$$\left.\begin{array}{c} A_{1n'} = 2{,}6 \cdot 10^9\, Z_1^{*4}\, f_{1n'}\ \text{s}^{-1}; \quad A_{2n'} = 1{,}6 \cdot 10^8\, Z_2^{*4}\, f_{2n'}\ \text{s}^{-1}; \\ A_{3n'} = 3{,}2 \cdot 10^7\, Z_3^{*4}\, f_{3n'}\ \text{s}^{-1}. \end{array}\right\} \tag{13.34}$$

Aici, primul indice al lui A_{ik} dă valoarea $n_1 = n$, iar cel de-al doilea valoarea $n_2 = n'$.

Pentru tranzițiile cu $\Delta n = 1$, tăriile oscilatorilor pot fi de ordinul 1, iar o dată cu creșterea lui Δn valorile tăriilor descresc rapid (vezi tabela 6.5 pentru atomul de hidrogen, p. 216, de asemenea tabela 8.8 pentru litiu și sodiu, p. 276). Considerînd că pentru tranziția $K - L_{II \cdot III}$, adică $1s^2S_{1/2}$ — $-2p^5\ {}^2P^0_{3/2,\,1/2}$, $f_{12} = 1$ *, obținem probabilitatea de tranziție

$$A_{12} = 2{,}6 \cdot 10^9\ Z^{*4}\ \text{s}^{-1} \tag{13.35}$$

și timpul de viață

$$\tau = \frac{1}{\sum\limits_{n'} A_{1n'}} \approx \frac{1}{A_{12}} \approx \frac{4 \cdot 10^{-10}}{Z^{*4}}\ \text{s}. \tag{13.36}$$

Pentru valori mari ale lui Z^*, probabilitatea tranzițiilor devine foarte mare, iar timpul de viață foarte mic. Pentru $Z^* = 45$ $A_{12} = 10^{16}$ s^{-1}, iar $\tau = 10^{-16}$ s.

Pentru seriile L și M, probabilitățile care se obțin sînt ceva mai mici, ca urmare a creșterii lui n^4 și a micșorării lui Z^{*4}; totuși, și în acest caz ele sînt suficient de mari, mai ales pentru primii termeni ai seriilor. Destul de mari sînt și probabilitățile tranzițiilor de cvadripol ale căror rapoarte față de probabilitățile tranzițiilor de dipol sînt proporționale, în conformitate cu (4.83), cu $(a/\lambda)^2$, unde a reprezintă dimensiunile sistemului radiant, iar λ lungimea de undă. Dimensiunile sistemului radiant, adică dimensiunile domeniului în care densitatea electronică este apreciabilă, scad invers proporțional cu Z^* (vezi (6.29)); densitatea electronică este apreciabilă în domeniul avînd ordinul de mărime al orbitelor circulare Bohr, iar $\lambda = \frac{c}{\nu}$ descrește invers proporțional cu pătratul lui Z^*. Prin urmare, a/λ crește proporțional cu Z^*, iar $(a/\lambda)^2$ proporțional cu Z^{*2}, putînd crește, în comparație cu valoarea lui $(a/\lambda)^2$ din domeniul optic, pentru Z^* mari, cu trei-patru ordine de mărime. În felul acesta, probabilitățile tranzițiilor de cvadripoli pot avea valorile 10^{-4} — 10^{-3} în loc de 10^{-7} față de probabilitățile tranzițiilor de dipol.

Intensitățile relative ale liniilor dintr-o serie dată sînt determinate de micșorarea probabilităților tranzițiilor o dată cu creșterea variației Δn a numărului cuantic principal și, pentru Δn și Δl dați, de ponderile statistice ale nivelelor pe care se face tranziția. Astfel, pentru seria K, intensitățile liniilor $K - L_{II}$, L_{III} ($\Delta n = 1$) sînt mai mari decît intensitățile

* În conformitate cu tabela 6.5 pentru atomul de hidrogen $f_{12} \approx 1{,}2$ dacă se ține seama de faptul că în această tabelă sînt date tăriile oscilatorului pentru un grad de libertate și că ele trebuie înmulțite cu trei pentru un atom cu trei grade de libertate ale electronului. Evident că, la o evaluare a ordinului de mărime, factorul 3 nu este esențial.

liniilor $K-M_{II}$, M_{III}, iar intensitățile ultimelor sînt mai mari decît intensitățile liniilor $K-N_{II}$, N_{III}. Pentru tranzițiile pe nivelele L_{II}, L_{III} ($2^2P^0_{1/2}$ și $2\ ^2P^0_{3/2}$), pe nivelele M_{II}, M_{III} ($3\ ^2P^0_{1/2}$ și $3\ ^2P^0_{3/2}$) ș.a.m.d., intensitățile pentru fiecare pereche de linii trebuie să fie în același raport ca și ponderile statistice $g_{1/2}$ și $g_{3/2}$, adică $1:2$, în mod analog cu dubleții seriei principale a metalelor alcaline. Acest lucru se verifică destul de bine experimental.

În lipsa tranzițiilor neradiative, lărgimea liniilor spectrale este determinată de probabilitățile tranzițiilor și, dat fiind că în conformitate cu (13.30) probabilitățile cresc cu frecvența proporțional cu ν^2, lărgimea relativă în domeniul Roentgen, condiționată de lărgimea naturală, este mai mare decît în domeniul optic.

În conformitate cu (4.144), pentru o tărie a oscilatorului egală cu unitatea, lărgimea naturală este de aproximativ 10^{-4} Å. Pentru o lungime de undă de 0,5 Å (lungimea de undă a liniilor seriei K pentru $Z \approx 50$), lărgimea relativă este de $2 \cdot 10^{-4}$, iar lărgimea absolută, în unități de energie, de 5 eV (lungimii de undă 0,5 Å îi corespunde o energie a fotonilor de aproximativ 25 000 eV).

În cazul existenței conversiei interne, adică a tranzițiilor neradiative, lărgimea liniilor este determinată de probabilitatea totală a tranzițiilor, egală cu suma probabilităților tranzițiilor radiative și a celor neradiative. Dat fiind că probabilitatea de conversie internă este apreciabilă, se obține o creștere substanțială a lărgimii liniilor spectrului caracteristic, mai ales pentru seriile L și M, pentru care sînt foarte probabile tranzițiile neradiative dintre nivelele păturii L și, respectiv, cele ale păturii M (vezi mai sus, p. 432). Lărgimea liniilor poate crește în acest caz cu unul sau două ordine de mărime. Paralel cu creșterea probabilității tranzițiilor neradiative se micșorează randamentul emisiei în cazul excitării optice (vezi (4.26)), descrescînd în cazul unei probabilități mari a conversiei interne pînă la fracțiuni de ordinul sutimilor. Intensitatea sateliților ce se obțin ca urmare a ionizării multiple cu ocazia conversiei interne crește și ea în mod corespunzător.

Am analizat intensitățile în spectrele de emisie. Intensitățile în spectrele de absorbție, determinate de coeficienții de absorbție, sînt proporționale cu numărul atomilor absorbanți și cu probabilitățile de absorbție. Probabilitățile de absorbție manifestă o comportare caracteristică, crescînd brusc lîngă limita de ionizare de la zero pînă la valori apreciabile, iar apoi descrescînd o dată cu creșterea energiei fotonilor, fapt care creează tabloul caracteristic al marginilor de absorbție. Probabilitatea de absorbție însoțită de ionizare, adică probabilitatea *efectului fotoelectric* sau a *absorbției fotoelectrice*, poate fi calculată prin metodele mecanicii cuantice. În cazul unor energii a fotonilor care depășesc apreciabil energia de ionizare, probabilitatea de absorbție descrește invers proporțional cu $\nu^{7/2}$. Coeficienții de absorbție pentru absorbția fotoelectrică realizată de către electroni din pături mai

exterioare sînt suficient de mari și de aceea radiația cu lungimea de undă mai mare este puternic absorbită și prezintă o putere de pătrundere mai mică. Dimpotrivă, radiația cu lungimea de undă mică se absoarbe mult mai slab și prezintă o putere de pătrundere mare, o dată cu creșterea frecvenței rapid crescătoare (departe de marginile de absorbție, în concordanță cu micșorarea absorbției, care scade invers proporțional cu $\nu^{7/2}$.) De aici rezultă împărțirea radiațiilor Roentgen în radiații moi și dure.

14

Efectul Zeeman și rezonanța magnetică

§ 14.1. DESPICAREA NIVELELOR DE ENERGIE ÎN CÎMP MAGNETIC

În cîmp magnetic are loc despicarea nivelelor degenerate de energie ale atomului în subnivele nedegenerate. Aceasta duce la despicarea magnetică a liniilor spectrale corespunzătoare tranzițiilor dintre diversele nivele de energie într-o serie de componente și la apariția tranzițiilor forțate dintre subnivelele *nivelului dat* de energie.

Fenomenul de despicare a liniilor spectrale și a nivelelor de energie în cîmp magnetic poartă denumirea de *efect Zeeman*. La început, Zeeman a descoperit (în 1896, vezi § 1.6, p. 44) lărgirea liniilor dubletului Na 5 890—5 896 Å (primul termen al seriei principale; vezi, de exemplu, p. 268) în cîmp magnetic; apoi el a reușit să observe nu numai lărgirea, ci și despicarea liniilor spectrale. Pe baza teoriei electronice clasice, această despicare a fost explicată de către Lorentz ca rezultat al despicării frecvenței de vibrație a electronului legat elastic din atom, și numai mai tîrziu, pe baza teoriei lui Bohr, fenomenul a fost interpretat în mod natural ca rezultat al despicării nivelelor de energie. Termenul de „efect Zeeman" se utilizează astăzi pentru despicarea în cîmp magnetic atît a liniilor spectrale, cît și a nivelelor de energie (lucru semnalat deja în § 1.5, p. 40). Studiul efectului Zeeman la liniile spectrale ale atomilor din domeniile vizibil și ultraviolet a jucat un rol important în dezvoltarea cunoștințelor cu privire la structura atomului, mai ales în perioada care a urmat teoriei lui Bohr. Actualmente studiul efectului Zeeman la liniile spectrale ale atomilor reprezintă una dintre metodele importante de determinare a caracteristicilor nivelelor de energie ale atomilor și ușurează considerabil interpretarea spectrelor atomice complexe (vezi mai jos, p. 465); studiul despicării Zeeman a liniilor spectrale permite de asemenea să se obțină informații prețioase cu privire la cîmpurile magnetice în izvoarele de lumină, în particular — în cazul studiului Soarelui — cu privire la cîmpurile magnetice din petele solare.

Tranzițiile forțate dintre subnivelele Zeeman ale unui nivel dat de energie au loc sub acțiunea radiației de o frecvență egală cu frecvența tranzițiilor permise, adică în cazul existenței rezonanței, și acest fenomen este denumit *rezonanță magnetică*. Frecvențele tranzițiilor dintre subnivelele

Zeeman se situează în domeniul radiofrecvențelor și sînt studiate prin metode radiospectroscopice [40], [41]. Rezonanța magnetică a fost observată pentru prima oară în 1938 de către Rabi și colaboratorii săi [243] în fascicule moleculare*. Ei au reușit să observe mai întîi tranzițiile de rezonanță pentru moleculele de hidrogen între subnivelele de despicare Zeeman, despicare condiționată de momentele magnetice nucleare ale protonului și deuteronului, iar după aceea, în 1940 [244], tranzițiile de rezonanță la atomi între subnivelele de despicare Zeeman condiționate de momentele magnetice electronice ale atomilor. Studiul rezonanței magnetice, atît electronice, cît și nucleare, în fascicule atomice și în cele moleculare este destul de complicat ca metodică experimentală, și cercetările acestui fenomen au început să se dezvolte abia după descoperirea în 1944, de către Zavoiski din Kazan [245], a *rezonanței paramagnetice* electronice : absorbția radiației de microunde în substanță ca urmare a tranzițiilor dintre subnivelele de despicare Zeeman legate de momentele magnetice electronice ale particulelor de substanță (care determină proprietățile paramagnetice ale substanței, de unde și provine denumirea de rezonanță „paramagnetică") ; în substanțele feromagnetice se observă un fenomen analog de rezonanță feromagnetică**. În 1945 cercetători americani [246] au observat rezonanța paramagnetică nucleară : absorbția radiației de către substanță în domeniul radioundelor scurte în cazul despicării Zeeman, condiționată de momentele magnetice nucleare; paramagnetismul legat de momentele magnetice nucleare a fost descoperit de către Lazarev și Subnikov în 1937 [242], cu ocazia studiului proprietăților magnetice ale hidrogenului solid la temperaturi de 2—4°K. Actualmente majoritatea numeroaselor cercetări radiospectroscopice se efectuează prin diversele metode ale rezonanței magnetice. Este important de reținut că aceste metode permit să se determine cu o foarte mare precizie momentele magnetice ale atomilor și nucleelor (vezi p. 480 și p. 511).

Mai jos vom analiza în detaliu despicarea Zeeman a liniilor spectrale (§ 14.2—14.5) și rezonanța magnetică (§ 14.6—14.8) ; în paragraful de față vom discuta despicarea Zeeman a nivelelor de energie ca bază a celor ce vor urma.

Cauza despicării Zeeman a nivelelor de energie, în conformitate cu reprezentările intuitive, este faptul că momentele magnetice se pot orienta în moduri diferite față de cîmpul magnetic.

Energia suplimentară în cîmpul magnetic al oricărui sistem atomic avînd un moment magnetic depinde de orientarea momentului respectiv față de cîmp, și anume de mărimea proiecției acestui moment pe direcția cîmpului. Proiecția μ_z a momentului magnetic $\boldsymbol{\mu}$ este proporțională cu proiec-

* Fasciculele dirijate de particule neutre sînt denumite, de obicei, moleculare. Ele se împart în fascicule moleculare propriu-zise, formate din molecule și în fascicule atomice, formate din atomi.

** Primele experiențe privind rezonanța feromagnetică au fost efectuate încă în 1926 de către Arkadiev [36], iar teoria generală a fost elaborată în 1935 de către Landau și Lifșiț [241]. Numeroasele cercetări experimentale privind rezonanța feromagnetică au început să fie efectuate abia din 1946.

ția J_z a momentului mecanic $\mathbf{J}$ și se cuantifică o dată cu ea (vezi § 2.5, p. 63). Drept rezultat, fiecărei valori a proiecției momentului cinetic îi corespunde o anumită valoare a proiecției momentului magnetic și valoarea respectivă a energiei suplimentare în cîmp magnetic. Ținînd seama de cele $2J+1$ valori posibile $m_J = m = J,\ J-1, \ldots, -J$ ale proiecției J_z a momentului mecanic $\mathbf{J}$, gradul de degenerescență $g_J = 2J+1$ determină numărul subnivelelor în cîmp magnetic (vezi (2.12) și (2.15)). Numărul cuantic m, caracterizînd subnivelele despicării Zeeman, a căpătat denumirea de număr cuantic magnetic (vezi p. 63).

Să analizăm mai amănunțit despicarea într-un cîmp magnetic exterior constant de intensitate $\mathbf{H}$ a nivelului de energie a atomului care are în starea corespunzătoare un moment magnetic electronic $\boldsymbol{\mu}$.

În conformitate cu binecunoscuta formulă pentru energia unui magnet aflat într-un cîmp magnetic, energia suplimentară a atomului este

$$\Delta E = -(\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}) = -\mu H \cos(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{H}) = -\mu_z H, \tag{14.1}$$

unde $\mu_z = \mu \cos(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{H})$ este proiecția momentului magnetic pe direcția cîmpului luată drept direcție a axei z și considerată în cazul studiat drept direcția *preferențială* pe care și înainte o alegeam drept axă z. Spre deosebire de cazul unui sistem liber pentru care se putea alege orice direcție pentru axa de cuantificare, de data aceasta avem o direcție preferențială a cîmpului magnetic, impusă din motive fizice.

Proiecția μ_z a momentului magnetic pe direcția cîmpului are o valoare (2.43) anumită, și astfel obținem

$$\Delta E_m = -\gamma \hbar m H, \tag{14.2}$$

unde γ este raportul giromagnetic (magnetomecanic), iar $m = m_J$ capătă $2J+1$ valori. Formula (14.2) dă despicarea nivelului inițial în $2J+1$ subnivele echidistante, așa cum se arată în figura 14.1 pentru cele mai mici valori întregi și semiîntregi ale lui J. Cu linii punctate este arătată poziția inițială a nivelului înainte de despicare. Despicarea este simetrică față de această poziție, cu care, în cazul unui J întreg, coincide poziția subnivelului $m=0$. Distanța dintre subnivelele vecine este de $\gamma\hbar H$, adică este proporțională cu raportul giromagnetic și cu intensitatea cîmpului magnetic.

Pentru momentul pur orbital, raportul giromagnetic se determină cu ajutorul formulelor (2.45) și (14.2) și capătă forma

$$\Delta E_m = -\gamma_l \hbar H m = \frac{e\hbar}{2m_e c} H m = \mu_B H m, \tag{14.3}$$

unde μ_B este magnetonul lui Bohr (2.46). Subnivelele cu valori consecutive ale lui m se găsesc la distanțe $\mu_B H$. După cum magnetonul lui Bohr reprezintă unitatea naturală pentru măsurarea momentelor magnetice electronice, mărimea $\mu_B H$ reprezintă unitatea naturală pentru măsurarea despicării nivelelor de energie ale atomilor aflați în cîmp magnetic. Ea dă valoarea despicării pentru momentul pur orbital și este frecvent denumită *mărimea despicării normale*.

Pentru momentul de spin pur, în conformitate cu (2.55), avem

$$\Delta E_m = -\gamma_s \hbar Hm = \frac{e\hbar}{m_e c} Hm = 2\mu_B Hm. \qquad (14.4)$$

Distanţa dintre subnivelele vecine este egală cu $2\mu_B H$, adică cu dublul despicării normale. În cazul foarte important al unui singur electron cu

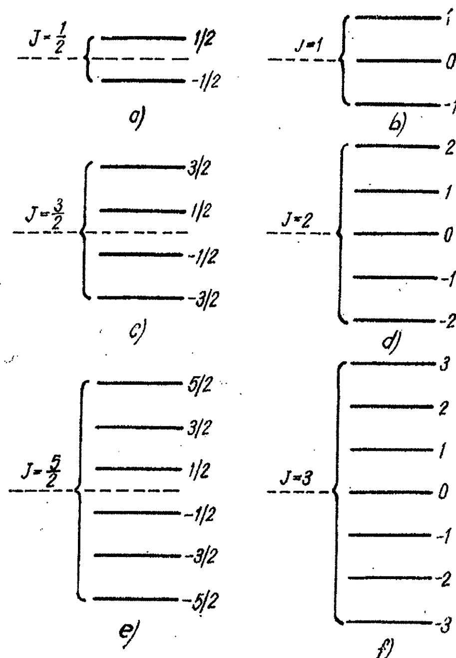


Fig. 14.1. — Despicarea nivelelor cu valori diferite ale lui J în cîmp magnetic: a — pentru $J = 1/2$; b — pentru $J = 1$; c — pentru $J = 3/2$; d — pentru $J = 2$; e — pentru $J = 5/2$; f — pentru $J = 3$.

spin necompensat, pentru $l = 0$, $m = m_s = \pm \frac{1}{2}$ (vezi (6.6)), şi nivelul iniţial cu $j = s = 1/2$ se despică în două subnivele (vezi fig. 14.1a), aflate la distanţa $2\mu_B H$. Menţionăm că atît pentru momentul orbital, cît şi pentru momentul de spin, datorită valorii negative a lui γ (din cauza sarcinii negative a electronului), cel mai profund se situează subnivelul cu m minim (vezi (14.3) şi (14.4)).

Să evaluăm acum ordinul de mărime ale despicării normale $\mu_B H$. În conformitate cu (2.47), valoarea numerică a magnetonului lui Bohr este

$$\mu_B = 0{,}92731 \cdot 10^{-20} \frac{\text{erg}}{\text{gauss}} \approx 1{,}400 \cdot 10^6\ \text{s}^{-1}/\text{gauss} \approx 4{,}67 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^{-1}/\text{gauss}. \qquad (14.5)$$

Într-un cîmp magnetic de intensitate 1 gauss, despicarea Zeeman $\mu_B H$ este $4{,}67 \cdot 10^{-5}$ cm^{-1}, adică 1/20 000 cm^{-1}. Într-un cîmp magnetic $H = 20\,000$ de gauss avem

$$\mu_B H = 0{,}934\ \text{cm}^{-1} \approx 1\ \text{cm}^{-1}\ (H = 20\,000\ \text{de gauss}). \qquad (14.6)$$

În felul acesta, într-un cîmp de 20 000 de gauss, mărimea despicării normale este de ordinul a 1 cm^{-1}. În cîmpurile magnetice constante cele mai intense, de ordinul a 10 0000 de gauss, care se utilizează practic în studiul efectului Zeeman, $\mu_B H$ este de aproximativ 5 cm^{-1}*. De aceea, chiar în cîmpuri magnetice foarte intense, despicarea relativă a liniilor spectrale în domeniile vizibil şi ultraviolet ale spectrului (numere de undă de ordinul cîtorva zeci de mii de cm^{-1}) nu este mare.

Pentru studiul rezonanţei magnetice electronice se utilizează cîmpuri magnetice care nu depăşesc 5 000—10 000 de gauss. Într-un cîmp de $H = 5\,000$ de gauss, $\mu_B H = 0{,}233$ cm^{-1}/gauss, ceea ce corespunde unei lungimi de undă λ a tranziţiei de rezonanţă între subnivelele vecine de aproximativ 4,3 cm şi care cade în regiunea de microunde a spectrului.

Pentru un moment electronic arbitrar al atomului, în conformitate cu (14.2) şi (14.3), avem

$$\Delta E_m = -\frac{\gamma}{\gamma_l} \gamma_l \hbar Hm = \frac{\gamma}{\gamma_l} \mu_B Hm. \qquad (14.7)$$

Introducînd factorul $g = \frac{\gamma}{\gamma_l}$, (14.7) se poate scrie sub forma

$$\Delta E_m = g\mu_B Hm \quad (m = J, J-1, \ldots, -J). \qquad (14.8)$$

Factorul g (*factorul lui Landé*) determină raportul dintre despicarea $g\mu_B H$ pentru un moment electronic magnetic oarecare şi mărimea despicării normale $\mu_B H$. Pentru un moment pur orbital $g = 1$, iar pentru un moment de spin pur $g = 2$. Pentru un moment electronic care reprezintă suma momentelor orbital şi de spin, g poate lua diverse valori de la fracţiuni ale unităţii pînă la cîteva unităţi, ceea ce depinde de numărul momentelor componente şi de tipul de cuplaj. Valorile factorului g constituie o caracteristică importantă a nivelelor de energie (amănunte vezi mai jos, § 14.3, p. 453).

Formula (14.8) indică o dependenţă liniară a despicării Zeeman de intensitatea cîmpului magnetic H. Acest lucru este ilustrat de diagrama din

* Asemenea cîmpuri au fost utilizate de Harrison şi Bitter [240]; cîmpuri şi mai intense au fost obţinute de către Kapiţa, Strelkov şi Laurman [239].

figura 14.2, în care energiile subnivelelor sînt prezentate ca niște funcții de H pentru valorile $J = 1/2$, 1, 3/2 și 2. Asemenea diagrame sînt foarte comode în toate cazurile în care se studiază despicarea nivelelor de energie pentru diverse valori ale cîmpului magnetic, și mai ales atunci cînd există abateri de la o dependență liniară.

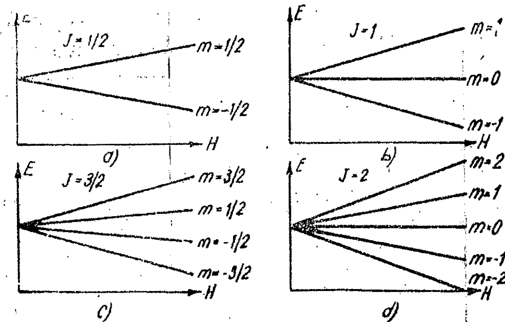


Fig. 14.2. — Dependența despicării de intensitatea cîmpului magnetic: *a* — pentru $J = 1/2$; *b* — pentru $J = 1$; *c* — pentru $J = 3/2$; *d* — pentru $J = 2$.

Dependența liniară definită de formula fundamentală (14.8) pentru despicarea Zeeman este valabilă numai pentru un nivel de energie izolat E_i suficient de depărtat de alte nivele E_j. Cuvîntul „depărtat" înseamnă (considerînd că g este de ordinul unității) că distanțele pînă la nivelele vecine sînt mult mai mari decît $\mu_B H$:

$$\mu_B H \ll |E_i - E_j|. \tag{14.9}$$

Cîmpul care satisface condiția (14.9) este denumit cîmp *slab*, și în felul acesta formula (14.8) descrie despicarea Zeeman într-un cîmp slab. Spre deosebire de (14.9), cîmpul pentru care este satisfăcută condiția inversă

$$\mu_B H \gg |E_i - E_j| \tag{14.10}$$

se numește cîmp *intens*. Cazul cîmpurilor intense și a celor intermediare, situate între cîmpurile intense și cele slabe, cînd $\mu_B H \sim |E_i - E_j|$, va fi analizat mai jos (vezi §. 14.5, p. 467).

Evident că noțiunile de cîmp slab și cîmp intens sînt noțiuni relative, deoarece ele depind de mărimea distanțelor dintre nivelele de energie vecine în lipsa cîmpului magnetic.

Formula inițială (14.2) pentru energia suplimentară în cîmp magnetic se obține prin metodele mecanicii cuantice, dacă se trece de la expresia clasică a energiei suplimentare $\Delta E = V = -\mu_z H$ a atomului cu un moment magnetic μ (vezi (14.1)) la operatorul

$$\hat{V} = -H\hat{\mu}_z \tag{14.11}$$

și se tratează $\hat{V}$ ca o perturbare.

În prima aproximație a teoriei perturbațiilor, energia suplimentară este egală cu valoarea medie a operatorului $\hat{V}$:

$$\Delta_1 E_{\alpha Jm} = \overline{\hat{V}} = V_{\alpha Jm, \alpha Jm} = \tag{14.12}$$

$$= \int \psi^*_{\alpha Jm} \hat{V} \psi_{\alpha Jm} \, dx = -H \int \psi^*_{\alpha Jm} \hat{\mu}_z \psi_{\alpha Jm} \, dx = -H \overline{\hat{\mu}_z},$$

luată după funcțiile în aproximația de zero $\psi_{\alpha Jm}$ (unde & include caracteristicile stării în afară proporțio- de J și m). Valoarea medie a operatorului proiecției momentului magnetic este nală cu valoarea medie a operatorului $\hat{M}_{pz} = \hbar \hat{J}_z$ al proiecției momentului mecanic și poate fi scrisă sub forma

$$\overline{\hat{\mu}_z} = \int \psi^*_{\alpha Jm} \hat{\mu}_z \psi_{\alpha Jm} \, dx = \gamma\hbar \int \psi^*_{\alpha Jm} \hat{J}_z \psi_{\alpha Jm} \, dx = g\mu_B \int \psi^*_{\alpha Jm} \hat{J}_z \psi_{\alpha Jm} \, dx, \tag{14.13}$$

unde γ este raportul dintre momentul magnetic și cel mecanic, introdus în capitolul 2, care poate fi exprimat pentru momentele electronice, cu ajutorul magnetonului lui Bohr μ_B și al factorului g $\left(\gamma\hbar = \frac{\gamma}{\gamma_l} \gamma_l \hbar = -g\mu_B;\ \text{vezi (14.7)}\right)$.

Ținînd seama că în conformitate cu (2.19) și (2.10)

$$\hat{J}_z \psi_{\alpha Jm} = m \psi_{\alpha Jm} \quad (m = m_J = J, J-1, \ldots, -J) \tag{14.14}$$

și, prin urmare, $\int \psi^*_{\alpha Jm} \hat{J}_z \psi_{\alpha Jm} \, dx = m$, găsim

$$\overline{\hat{\mu}_z} = \gamma\hbar m = -g\mu_B m, \tag{14.15}$$

de unde obținem

$$\Delta_1 E = \Delta E_m = -\gamma\hbar Hm = g\mu_B Hm, \tag{14.16}$$

adică formulele (14.2) și (14.8).

Evident că și mai înainte am utilizat în mod tacit mecanica cuantică cînd am introdus în formula clasică (14.1) valoarea cuantică a lui μ_z, în conformitate cu (2.43).

Din concluzia de mai sus decurge că rezultatul (14.2) este valabil numai în prima aproximație a teoriei perturbațiilor. În a doua aproximație a teoriei perturbațiilor, corecția pentru energie se determină cu ajutorul elementelor de matrice nediagonale $V_{\alpha Jm, \alpha' J'm}$ ale energiei de perturbare, care leagă stările cu aceeași valoare a lui m și cu valori ale lui J care nu diferă mai mult decît cu unitatea ($J' - J = \pm 1, 0$). Această corecție este

$$\Delta_2 E = \sum \frac{|V_{\alpha Jm, \alpha' J'm}|^2}{E_J - E_{J'}} \quad (\alpha' \neq \alpha,\ J' = J,\ J \pm 1), \tag{14.17}$$

unde sumarea se face după toate nivelele $\alpha' J'$ pentru care J' diferă de J cel mult cu unitatea. Dat fiind că elementele de matrice $V_{\alpha Jm, \alpha' J'm}$ sînt proporționale, ca și elementele de matrice (14.2), cu intensitatea cîmpului H, $\Delta_2 E$ este proporțional cu H^2, ceea ce conduce la un efect Zeeman *pătratic*. Raportul dintre mărimea efectului Zeeman pătratic și cea a efectului liniar ca ordin de mărime este

$$\varepsilon \approx \frac{|V_{\alpha Jm, \alpha' J'm}|}{|E_J - E_{J'}|}, \tag{14.18}$$

adică este egal cu valoarea raportului dintre elementele de matrice ale energiei de perturbare și diferențele de energie ale nivelelor vecine. Dat fiind că pentru momentele electronice elementele de matrice au ordinul de mărime $\mu_B H$, raportul (14.18) este de ordinul a

$$\varepsilon = \frac{\mu_B H}{|E_J - E_{J'}|}. \tag{14.19}$$

Dacă raportul de mai sus începe să nu mai fie mic, înseamnă că cîmpul magnetic nu mai este slab şi, în consecinţă, despicarea nivelului de energie dat nu mai poate fi tratată independent de despicarea altor nivele. În felul acesta obţinem fundamentarea criteriului (14.9) de aplicabilitate a formulei (14.2).

Vom menţiona în încheierea acestui paragraf că formulele (14.1) şi (14.2) sînt generale şi aplicabile nu numai atomilor, ci şi oricăror particule complexe, cum sînt moleculele, cît şi mai simple, cum ar fi particulele elementare, în particular electronul, protonul şi neutronul. Pentru oricare momente magnetice electronice sînt valabile formulele (14.8) — (14.10), iar pentru momentele nucleare şi de rotaţie sînt valabile formule analoge care diferă numai prin înlocuirea magnetonului lui Bohr μ_B cu magnetonul nuclear μ_{nucl} (vezi § 2.5, p. 66), ceea ce conduce la reducerea tuturor stărilor de $\frac{\mu_B}{\mu_{nucl}} = \frac{m_p}{m_e}$ ori.

§ 14.2. TABLOUL GENERAL AL DESPICĂRII ZEEMAN A LINIILOR SPECTRALE ÎN CÎMP SLAB

Tabloul despicării Zeeman a unei linii spectrale date este determinat de despicarea nivelelor care se combină şi de regulile de selecţie pentru numărul cuantic magnetic. În conformitate cu (4.157), aceste reguli pentru radiaţia de dipol sînt de forma

$$\Delta m = m_1 - m_2 = 0, \ \pm 1, \qquad (14.20)$$

unde m_1 şi m_2 sînt numerele cuantice magnetice ale nivelelor care se combină. În felul acesta, cu ocazia tranziţiei, proiecţia $J_z = m$ a momentului mecanic $\left(\text{exprimată în unităţi } \hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$ fie că rămîne constantă, fie că variază cu ± 1.

În conformitate cu regulile de selecţie (14.20), cu ocazia tranziţiilor dintre subnivelele a două nivele ce se combină se obţin două tipuri de componente: *componente* π, pentru care $\Delta m = m_1 - m_2 = 0$, şi *componente* σ, pentru care $\Delta m = m_1 - m_2 = \pm 1$. Tranziţiile posibile dintre subnivelele nivelelor $J_1 = 3$ şi $J_2 = 2$ sînt indicate în figura 14.3. Grupul de componente π corespunde tranziţiilor $m \to m(m_1 = m_2)$, grupul din stînga al componentelor σ tranziţiilor $m - 1 \to m(m_1 - m_2 = -1)$ şi grupul din dreapta al componentelor σ tranziţiilor $m + 1 \to m(m_1 - m_2 = 1)$.

Grupul de componente π ($\Delta m = 0$) şi cele două grupuri de componente $\sigma(\Delta m = -1, \ \Delta m = +1)$ diferă ca polarizare. Componentele π (componentele paralele) corespund unor oscilaţii liniare ale dipolului radiant, paralele cu direcţia cîmpului z, iar componentele σ(componente perpendiculare) corespund unor oscilaţii circulare ale dipolului radiant în planul xy, perpendicular pe direcţia cîmpului, aşa cum se arată în partea de jos a figurii 14.2. În acelaşi timp, pentru $\Delta m = +1$, sensul de rotaţie este legat

de sensul cîmpului magnetic după regula şurubului drept, iar pentru $\Delta m = -1$ după regula şurubului stîng.

Polarizarea componentelor Zeeman rezultă din relaţiile (4.172) pentru componentele unui vector, care au fost deduse în § 4.8 (vezi p. 138). Regulii de selecţie $\Delta m = 0$ îi corespunde un oscilator liniar, orientat în lungul axei z, iar regulii de selecţie $\Delta m = \pm 1$ doi oscilatori

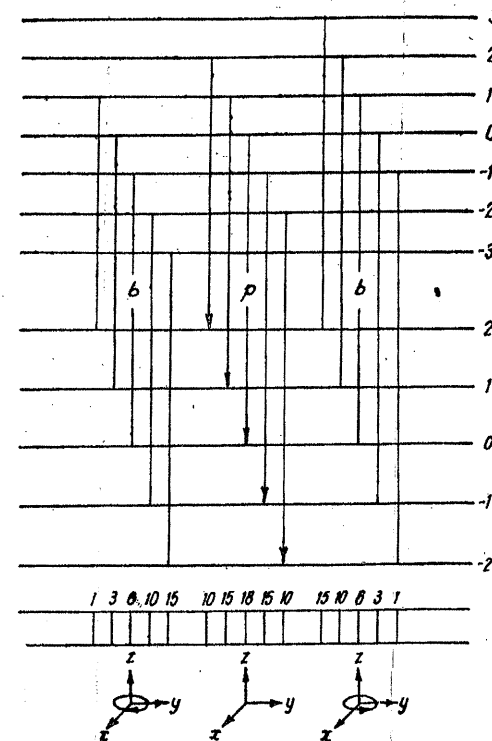


Fig. 14.3. — Tranziţii între subnivelele nivelelor $J = 3$ şi $J = 2$.

liniari, orientaţi după axele x şi y şi care oscilează cu o diferenţă de fază $\pm \frac{\pi}{2}$, ceea ce dă ca rezultat oscilaţii circulare. În cazul radiaţiei de dipol avem oscilatori electrici obişnuiţi: din punct de vedere clasic, electroni care efectuează oscilaţii armonice cu o acceleraţie $a = -\omega^2 r$, unde $r = r_0 e^{i\omega t}$ (pentru tratarea clasică a problemei, vezi sfîrşitul acestui paragraf, p. 451). În cazul modelului corespunzător concepţiilor mecanicii cuantice, momentul de dipol al tranziţiei, adică elementul de matrice al componentei momentului de dipol, variază periodic cu frecvenţa tranziţiei.

Efectuînd observaţia de-a lungul direcţiei cîmpului, adică după axa z, componentele π lipsesc şi se observă numai componentele σ de două tipuri,

polarizate circular în sensuri opuse (efect Zeeman *longitudinal*). Efectuînd observaţia perpendicular pe direcţia cîmpului (de exemplu de-a lungul axelor x şi y), putem observa atît componente π, cît şi componente σ, şi unele şi altele polarizate liniar, însă în plane perpendiculare între ele (efect Zeeman *transversal*). Pentru componentele π, direcţia oscilaţiilor (a vectorului electric al undei electromagnetice emise sau absorbite) coincide cu direcţia cîmpului z, iar pentru componentele σ ea este perpendiculară pe această direcţie.

Numărul componentelor de fiecare tip poate fi determinat cu uşurinţă. Pentru cazul reprezentat în figura 14.3, numărul componentelor este egal cu 5. Componentele π corespund tranziţiilor 2–2, 1–1, 0–0 (–1)–(–1), (–2)–(–2), iar cele două grupe de componente σ tranziţiilor 3–2, 2–1, 1–0, 0–(–1), (–1)–(–2) şi 1 – 2, 0 – 1, (– 1) – 0, (– 2) – (– 1), (–3)–(–2). Numărul total al componentelor este 15.

Aşezarea componentelor în tabloul general al despicării depinde de relaţiile dintre factorii g ai nivelelor ce se combină. Cu cît diferenţa dintre aceşti factori este mai mică, cu atît componentele fiecărui grup sînt mai apropiate. În conformitate cu formula (14.8) şi cu regulile de selecţie, avem

$$\left.\begin{aligned}
&\text{tranziţii } m \to m\ (\Delta m = 0) && \Delta E_{m,m} = (g_1 - g_2)\,\mu_B H m,\\
&\text{tranziţii } m + 1 \to m\ (\Delta m = +1) && \Delta E_{m+1,m} = \\
&\qquad = [g_1 (m + 1) - g_2 m]\,\mu_B H = [(g_1 - g_2)\,m + g_1]\,\mu_B H,\\
&\text{tranziţii } m - 1 \to m\ (\Delta m = -1) && \Delta E_{m-1,m} = \\
&\qquad = [g_1 (m - 1) - g_2 m]\,\mu_B H = [(g_1 - g_2)\,m - g_1]\,\mu_B H.
\end{aligned}\right\} \quad (14.21)$$

Aşezarea componentelor este arătată în partea de jos a figurii 14.3 (pentru cazul $g_1 = \frac{6}{7} g_2$). Componentele π sînt dispuse simetric faţă de poziţia iniţială a liniei nedespicate, iar componentele σ din fiecare grup sînt aşezate simetric faţă de poziţiile deplasate $\pm g_1 \mu_B H$. Distanţele dintre componentele vecine în cadrul fiecărui grup sînt aceleaşi, şi anume $(g_1 - g_2)\,\mu_B H$, adică ele sînt într-adevăr cu atît mai mici, cu cît diferenţa $g_1 - g_2$ este mai mică. În ansamblu, întregul tablou este simetric. Faţă de centru, sînt aşezate la fel componentele $\pi + m \to + m$, $- m \to -m$ şi componentele $\sigma\ m + 1 \to m$ şi $- m - 1 \to - m$, de exemplu $2 \to 2$, $- 2 \to - 2$ şi $3 \to 2$, $- 3 \to - 2$.

Dacă factorii g ai nivelelor care se combină sînt aceiaşi, toate componentele fiecărui grup coincid şi se obţine un tablou foarte simplu, *efectul Zeeman simplu*: linia spectrală iniţială se despică în trei linii — tripletul Zeeman. Acest triplet e constituit din componenta π nedeplasată şi cele două componente σ, aşezate simetric la distanţa $\pm g \mu_B H$ faţă de ea. Tabloul care ia naştere în acest caz la o observaţie transversală şi longitudinală este arătat în figura 14.4. În ultimul caz, componenta centrală nedeplasată corespunzătoare vibraţiilor oscilatorului de-a lungul direcţiei cîmpului lipseşte şi tripletul se reduce la un dublet cu o despicare de $2g \mu_B H$.

În cazul efectului Zeeman simplu, formula (14.21) dă

$$\left.\begin{aligned}
&\text{tranziţii } m \to m && \Delta E_{m,m} = 0\\
&\text{tranziţii } m + 1 \to m && \Delta E_{m+1,m} = g \mu_B H,\\
&\text{tranziţii } m - 1 \to m && \Delta E_{m-1,m} = -g \mu_B H.
\end{aligned}\right\} \quad (14.22)$$

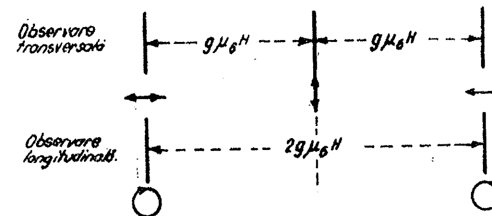


Fig. 14.4. — Triplet Zeeman.

Dacă nu ţinem seama de cazurile cînd factorii g ai nivelelor ce se combină coincid întîmplător, efectul Zeeman simplu se obţine într-un cîmp slab numai în anumite cazuri particulare bine determinate, şi anume:

1. Cu ocazia tranziţiilor dintre nivele de singleţi. În acest caz, $S = 0$, momentul total este pur orbital ($J = L$) şi pentru toate nivelele de singleţi $g = 1$. Se obţin tripleţi Zeeman cu despicarea normală $\mu_B H$.

2. Cu ocazia tranziţiilor dintre nivele pentru care momentul orbital total este nul, $L = 0$. În acest caz, $L = 0$, momentul total este de spin pur ($J = S$) şi pentru toate nivelele de acest fel $g = 2$. Se obţin tripleţi Zeeman cu o despicare $2g\mu_B H$, de două ori mai mare decît cea normală.

3. Cu ocazia tranziţiilor dintre nivelul $J = 1$ şi nivelul $J = 0$, al doilea nivel nu se despică ($m = 0$), iar primul se despică în trei subnivele cu $m = 0, \pm 1$. Linia spectrală se despică în trei componente, dînd un triplet Zeeman cu despicarea $g \mu_B H$, unde factorul g corespunde nivelului $J = 1$.

În cazul general cînd $g_1 \neq g_2$, într-un cîmp slab se observă un tablou mai complex: *efectul Zeeman complex*.

În funcţie de valorile diferenţei $g_1 - g_2$ şi de valorile J_1 şi J_2, se obţin tablouri de despicare destul de variate, care vor fi discutate mai în amănunt mai jos, în § 14.4 (p.460), consacrat tipurilor de despicare Zeeman.

În afară de numărul componentelor şi de aşezarea acestora, pentru efectul Zeeman complex este destul de caracteristică o anumită distribuţie a intensităţilor relative pentru componentele σ şi π avînd m diferiţi pentru valori date ale numerelor cuantice J corespunzătoare nivelelor care se combină. Această distribuţie *nu depinde* de tipul de cuplaj.

Formulele generale pentru intensităţile relative sînt prezentate în tabela 14.1.

Aceste formule au fost obţinute pentru prima oară pe baza datelor experimentale combinate cu reprezentările clasice de către Ornstein şi Burger în 1924, iar după aceea deduse pe baza principiului de corespondenţă în 1925 de către Kronig şi Goudsmit şi, independent, de

Hönl [236]. Ele se obţin cu uşurinţă din formulele fundamentale ale mecanicii cuantice pentru elementele de matrice ale vectorului [14] şi pot fi de asemenea deduse prin metodele teoriei grupurilor [138].

Tabela 14.1

Formulele generale pentru intensităţile relative ale componentelor tabloului de despicare Zeeman (Pentru observaţie transversală)

Tranziţii	$J \to J-1$	$J \to J$
Componente $-m+1 \to m$	$\frac{1}{4}(J+m+1)(J+m)$	$\frac{1}{4}(J+m+1)(J-m)$
Componente $-m \to m$	$(J+m)\ J-m)$	m^2
Componente $-m-1 \to m$	$\frac{1}{4}(J-m+1)(J-m)$	$\frac{1}{4}(J-m+1)(J+m)$

Intensităţile sînt date pentru observaţia transversală. În cazul unei observaţii longitudinale, intensitatea componentelor σ este de două ori mai mare decît în cazul celei transversale. Aceasta se datoreşte faptului că în cazul observaţiei longitudinale se obţine o polarizare circulară şi trebuie luate în considerare oscilaţiile transversale de-a lungul celor două axe x şi y, iar în cazul observaţiei transversale se obţine o polarizare liniară, corespunzătoare oscilaţiei de-a lungul unei axe perpendiculare pe direcţia de observaţie, şi trebuie ţinut seama numai de această oscilaţie (de exemplu, în cazul observaţiei după axa x, oscilaţia de-a lungul axei y, vezi fig. 14.3). Cu alte cuvinte, în primul caz se observă doi oscilatori care vibrează de-a lungul axelor x şi y, iar în al doilea caz numai unul dintre aceştia.

Intensităţile componentelor $+m$ şi $-m$ dispuse simetric în tabloul despicării (vezi p. 449) sînt aceleaşi, lucru care rezultă imediat din formulele tabelei 14.1 : înlocuind m prin $-m$, formulele din rîndul $m \to m$ se transformă în ele însesi (componente π), iar formulele din rîndul $m+1 \to m$ se transformă în formulele din rîndul $m-1 \to m$ şi invers (componente σ). De aceea tabloul de despicare este simetric nu numai în ce priveşte aşezarea componentelor, ci şi în ce priveşte distribuţia intensităţilor. Pentru cazul reprezentat în figura 14.3, valorile intensităţilor relative sînt indicate cu cifre scrise deasupra componentelor respective. Problema privind distribuţia intensităţilor în diverse cazuri va fi discutată în § 14.4, cu ocazia analizării amănunţite a tipurilor de despicare Zeeman.

Menţionăm că intensitatea totală a tuturor componentelor π este egală cu intensitatea totală a tuturor componentelor σ (din ambele grupuri), lucru ce se poate verifica însumînd formulele din tabela 14.1 după toate valorile lui m cuprinse între $+J$ şi $-J$. În cazul particular al efectului Zeeman simplu, intensitatea componentei centrale π este egală cu suma intensităţilor ambelor componente σ (care au intensităţi egale).

Am analizat tabloul de despicare Zeeman în cîmp slab şi am stabilit că în cazul general se obţine un efect Zeeman complex, efect care, în anu-

mite cazuri particulare, se reduce la un efect Zeeman simplu, cu ocazia căruia se observă tripleţii. Iniţial, în conformitate cu teoria clasică a efectului Zeeman dată de Lorentz, drept caz normal se considera tocmai cazul tripletului şi se vorbea despre acest caz ca despre un efect Zeeman normal, iar în cazul unui tablou de despicare mai complex — despre efectul Zeeman anomal. Această terminologie, de altfel utilizată uneori şi astăzi, este învechită şi este mai raţional ca în cazul general $g_1 \neq g_2$ efectul Zeeman să fie denumit efect Zeeman complex, iar în cazul particular $g_1 = g_2$ — simplu ; această terminologie a şi fost adoptată în lucrarea de faţă.

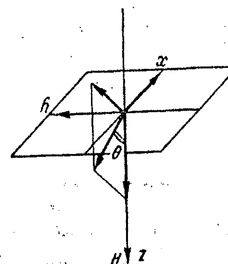


Fig. 14.5. — Descompunerea vibraţiilor electronului.

Teoria clasică nu poate explica efectul Zeeman complex, însă permite o explicare foarte elementară şi destul de intuitivă a efectului Zeeman simplu, cu care teoria cuantică este în acord. Această explicare este deosebit de simplă dacă utilizăm noţiunea de precesie Larmor a orbitelor electronice şi a momentelor orbitale legate de ele într-un cîmp magnetic (vezi p. 69) ; ea se bazează pe considerarea oscilaţiilor unui electron legat cvasielastic *.

Fie un electron supus acţiunii unei forţe cvasielastice care variază cu frecvenţa ν_0 după o direcţie ce formează un anumit unghi θ cu direcţia cîmpului magnetic (fig. 14.5). Această oscilaţie liniară se poate descompune într-o oscilaţie de-a lungul direcţiei cîmpului şi o oscilaţie într-un plan perpendicular pe direcţia cîmpului.

Acest cîmp nu exercită nici o influenţă asupra oscilaţiei de-a lungul direcţiei cîmpului magnetic şi, în consecinţă, frecvenţa ν_0 a oscilaţiilor rămîne neschimbată. Avem un oscilator liniar orientat după direcţia cîmpului şi care dă o radiaţie maximă într-un plan perpendicular pe cîmp ; nu există radiaţie după direcţia cîmpului. Tocmai acestui oscilator îi corespunde din punct de vedere cuantic tranziţia cu $\Delta m=0$ — componenta π a tripletului Zeeman cu o polarizare liniară de-a lungul direcţiei cîmpului.

Oscilaţia liniară, perpendiculară pe cîmp (vezi fig. 14.5), poate fi descompusă în două oscilaţii circulare cu amplitudinea pe jumătate şi cu sensuri de rotaţie opuse **. Faţă de un sistem de coordonate care se roteşte

* În teoria electronică clasică, asemenea oscilaţii se obţin pentru un electron punctual aflat într-un atom a cărui sarcină pozitivă umple uniform o anumită sferă (modelul atomic al lui Thomson) ; forţa care acţionează în acest caz asupra electronului este proporţională cu distanţa dintre electron şi centrul sferei.

** Oscilaţia $x = a \cos 2\pi \nu_0 t$, $y = 0$ se poate scrie sub forma

$$x = \frac{a}{2}\cos 2\pi\nu_0 t + \frac{a}{2}\cos 2\pi\nu_0 t, \quad y = \frac{a}{2}\sin 2\pi\nu_0 t - \frac{a}{2}\sin 2\pi\nu_0 t,$$

adică ca o suprapunere dintre oscilaţia circulară $x = \frac{a}{2}\cos 2\pi\nu_0 t$, $y = \frac{a}{2}\sin 2\pi\nu_0 t$ (rotaţia dinspre axa x spre axa y) şi oscilaţia circulară $x = \frac{a}{2}\cos 2\pi\nu_0 t$, $y = -\frac{a}{2}\sin 2\pi\nu_0 t$ (rotaţia dinspre axa y spre axa x).